Tracts B. 291

EXAMEN

MATIÈRES COLORANTES

ARTIFICIELLES

DÉRIVÉES DU GOUDRON DE HOUILLE

PAR

E. KOPP

[illegible]

PREMIÈRE PARTIE

MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE L'ANILINE

(Extrait du MONITEUR SCIENTIFIQUE du Dr QUESNEVILLE)

[illegible]

CHEZ L'AUTEUR

GRANDE-RUE [illegible], A [illegible] (Bourgogne)

1861

121

EXAMEN

DES

MATIÈRES COLORANTES

ARTIFICIELLES

DÉRIVÉES DU GOUDRON DE HOUILLE

PAR

E. KOPP

Docteur es-sciences, Pharmacien de 1re classe, ancien Professeur de Toxicologie et de Chimie à l'École supérieure de Pharmacie et à la Faculté des Sciences des Académies de Strasbourg et de Lausanne, Membre de la Société Chimique de Paris, de la Société Industrielle de Mulhouse, etc., etc.

PREMIÈRE PARTIE

MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE L'ANILINE

(Extrait du MONITEUR SCIENTIFIQUE du Dr QUESNEVILLE)

PRIX : 6 FRANCS, FRANCO DE PORT PAR LA POSTE

CHEZ L'AUTEUR

GRANDE-RUE, 26, A SAVERNE (Bas-Rhin)

1861

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
Distillation du bois et de la houille	1
Composition des goudrons	2
Traitement du goudron	4
Aniline. Formation de l'aniline	9
Extraction de l'aniline du goudron de houille	10
Préparation et propriétés de la benzine	12
Préparation de la nitrobenzine (essence de Mirbane)	15
Propriétés de la nitrobenzine	16
Azoxibenzide, azobenzide, benzidine	17
Réduction de la nitrobenzine en aniline	18
Propriétés de l'aniline	21
Binitrobenzine. Nitrazophénylamine	22
Dérivés colorés de l'aniline. Violet de Perkin	24
Fuchsine de MM. Frank et Renard	26
Azaléine de M. Gerber-Keller	28
Rouge d'aniline par l'acide arsénique	29
Rouge d'aniline par l'acide nitrique	30
Violet d'aniline par le chlorure de chaux	31
Violets et rouges d'aniline par MnO^2, Mn^2O^7 KO, PSO^2	32
Rouge d'aniline par le furfurol	34
Violet d'aniline et de chinoline par l'iodure amylique	35
Rouge des quinquinas	35
Rouge de l'acide nitrocinnamique	36
Pourpre française des lichens	37
Mode de formation, composition et propriétés des couleurs dérivées de l'aniline	40
Mémoire de M. Guignet	40
Premier mémoire de M. Béchamp	41
Rapport de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat	44
Mémoire de M. Schneider sur la purification des rouges d'aniline	47
Mémoires de MM. Willm et Scheurer-Kestner	48
Bleu de chinoline de Williams	48 *bis*.

Pages.

Examen comparatif du second mémoire de M. Béchamp, et des observations sur le mémoire de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat..... 49
Notice sur le rouge d'aniline par le procédé de M. Hofmann, par M. Gerber-Keller..... 59
Rapport de M. Dollfus-Galine sur la notice de M. Gerber-Keller..... 60
Préparation de la fuchsine par le procédé Hofmann, par MM. Monnet et Dury..... 61
Examen théorique des dérivés colorés de l'aniline. Jaune d'aniline..... 62
Bruns d'aniline..... 63
Bleus et verts d'aniline..... 64
Violets d'aniline..... 69
Dérivés colorés de la naphtylamine, par M. Roussin..... 73
» » par MM. Perkin et Wood. Nitrosonaphtyline, ninaphtylamine..... 75
» » par M. du Wildes..... 76
Bleus et verts d'aniline (éméraldine, azurine), par M. Calvert..... 77
Bleu d'aniline (bleu de Paris), de MM. Girard, de Laire, Persoz, etc..... 79
Examen des violets d'aniline, par M. Béchamp..... 80
Rouges d'aniline. Procédé de MM. Dale et Caro..... 81
Rouge d'aniline. Procédé de M. Smith..... 82
Composition de la fuchsine non oxygénée (de MM. Frank et Renard)..... 83
Mémoire de M. Bolley sur les rouges d'aniline..... 85
Composition de la fuchsine oxygénée, de M. Béchamp..... 87
Composition de l'azaléine..... 88
Composition du rouge d'aniline, de MM. Lauth et Depouilly..... 88
Bleu dérivé du rouge d'aniline (bleu de Mulhouse)..... 93
Applications industrielles des rouges et violets d'aniline..... 94
Violets insolubles dérivés du rouge d'aniline..... 97
Matières colorantes dérivées de la méthylaniline..... 101
Action de l'acide iodique sur l'aniline..... 102
Violets et bleu d'aniline par la réaction de l'aldéhyde sur le rouge d'aniline..... 103

FIN DE LA TABLE.

5529 PARIS. — IMPR. RENOU ET MAULDE, RUE DE RIVOLI, 144

SUR LA PRÉPARATION DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES

Avec les produits retirés du goudron de houille

PAR M. E. KOPP.

(*Extrait du* MONITEUR SCIENTIFIQUE)

La distillation sèche des matières organiques, soit végétales, soit animales, constitue une des opérations les plus intéressantes de la chimie, à cause de la grande variété de produits qui y prennent naissance. Les réactions auxquelles ces produits doivent leur origine sont très-compliquées, et quelques-unes d'entre elles sont encore assez peu étudiées, comme le sont du reste encore un assez grand nombre de substances qui se forment dans ces circonstances.

Si les corps soumis à la distillation sèche se trouvaient, pendant cette opération, dans des circonstances bien uniformes de dessiccation, de température et de pression, les réactions et les produits seraient bien plus simples.

Si, par exemple, le bois, dont la composition peut être représentée, pour la majeure partie, par du carbone et de l'eau, accompagnés seulement d'une très-petite quantité de substances plus carbonées, plus oxygénées et un peu azotées, était chauffé très-lentement en vases clos, d'abord à 100°, puis à 200°, enfin à 300° et 400°, etc., il se dégagerait au commencement de l'eau presque pure, puis de l'acide acétique impur assez concentré, mélangé d'acétone et d'acétate de méthylène ; il resterait le maximum de charbon pour résidu, et il se produirait le moins de goudron et de gaz possible, et ces derniers seraient surtout formés d'acide carbonique et d'hydrogène carboné.

Mais, dans la pratique, les choses ne se passent pas de cette manière : le bois est distillé dans des cylindres en fer, chauffés à l'intérieur, de manière que la chaleur ne peut pénétrer que graduellement de la circonférence à l'intérieur. Que se passe-t-il alors ? Les couches de bois les plus voisines des parois sont les premières à subir la décomposition par la chaleur, elles perdent de l'eau d'abord, fournissent ensuite de l'acide acétique ou pyroligneux et de l'esprit de bois, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique et un peu d'hydrogène carboné, et se transforment en charbon, qui bientôt atteint la température rouge des parois

Les couches intérieures du bois, venant à s'échauffer à leur tour, subissent une décomposition semblable ; mais les produits en se dégageant se trouvent en contact avec les couches extérieures, déjà dans un état de décomposition bien plus avancé et à une température bien plus élevée ; de nouvelles réactions ont lieu et de nouveaux produits prennent naissance. Ainsi la vapeur d'eau, en contact avec le charbon rouge, est décomposée, donnant naissance à de l'acide carbonique et à de l'hydrogène ; une partie de l'acide carbonique, sous l'influence du charbon rouge, se transforme en oxyde de carbone ; une partie de l'hydrogène naissant se combine à du carbone pour constituer des carbures d'hydrogène divers ; une certaine proportion d'acide pyroligneux et acétique se décompose sous l'influence de la haute température en acétone et acide carbonique ; une autre partie d'acide acétique réagit sur l'esprit de bois pour donner naissance à de l'acétate méthylique ; une fraction de l'acétone et de l'esprit de bois se décompose à son tour, produisant des matières goudronneuses, de la pyroxanthrine, de l'acide oxyphénique, de la dumasine, etc. A cela vient s'ajouter l'influence d'une certaine proportion de matières azotées, et l'on comprend que tous ces composés, se formant successivement, dans les circonstances les plus favorables pour réagir les uns sur les autres, puisqu'ils sont tous à l'état naissant et qu'ils se trouvent soumis à une température de plus en plus élevée à mesure que l'opération avance, peuvent en définitive donner naissance à une grande variété de composés très-divers, qui se dégagent soit à l'état de gaz permanent, soit à l'état de vapeurs condensables et laissant du charbon fixe pour résidu.

Ce qui se passe dans la distillation du bois a lieu également dans celle de la houille, des schistes houillers et bitumineux, de boghead, de l'asphalte, de la tourbe, de la résine, des huiles et des matières animales.

Il est évident que la composition primitive de la matière soumise à la distillation sèche, influe puissamment sur la nature et la composition des produits. Dans celles qui, comme le bois, sont riches en oxygène et pauvres en azote, les produits pyrogénés renferment beaucoup d'acide acétique, peu d'ammoniaque, et ont par conséquent une réaction acide; au contraire, les matières peu oxygénées et assez riches en azote, comme la houille et les matières animales, donnent naissance à beaucoup de composés ammoniacaux, et les produits pyrogénés ont une réaction alcaline.

On désigne sous le nom de goudron l'ensemble des matières huileuses, empyreumatiques, souillées par du charbon entraîné mécaniquement, peu solubles dans l'eau, qui se condensent dans presque toutes les opérations de distillation sèche et de décompositions ignées.

Nous allons passer rapidement en revue, en nous servant d'un très-bon travail de M. Parisel (*Moniteur des sciences médicales et pharmaceutiques*, 1860, vol. II, page 153), les matières principales qui sont l'objet d'une opération industrielle et en grand de distillation sèche, et les produits les mieux connus qui en résultent.

I° Distillation de la houille, des schistes bitumineux, du boghead, etc.,

compris sous la dénomination générale de combustible minéral.

PRODUITS SOLIDES.	PRODUITS LIQUIDES.		PRODUITS GAZEUX.	
Coke.	Goudron.	Acétate d'ammoniaque.	Hydrogène.	Hydrogène sulfuré.
Charbon dense des cornues.	Eau.	Sulfhydrate. »	Hydrogène protocarboné	Acide hydrogénique.
	Ammoniaque.	Carbonate. »	Hydrogène bicarboné.	Sulfure de carbone.
		Cyanhydrate. »	Oxyde de carbone.	
		Sulfacyanure ammoniq.	Acide carbonique.	

Produits retirés par distillation et rectification du goudron de houille et de combustible minéral.

PRODUITS SOLIDES.	PRODUITS LIQUIDES.			PRODUITS GAZEUX.
	ACIDES.	NEUTRES.	BASIQUES.	
Carbone.	Acide rosolique.	Eau.	Ammoniaque.	Hydrogène.
Naphtaline.	» brunolique.	Essence de goudron.	Méthylamine.	Hydrogène protocarboné.
Paranaphtaline, ou Anthracène.	» phénique ou phénol.	Huile légère de goudron.	Ethylamine.	Hydrogène bicarboné.
Paraffine.	» acétique.	Huile lourde de goudron.	Aniline ou Kyanol.	Hydrocarbures divers.
Chrysène.	» butyrique.	Benzol.	Quinoléine ou Leukol.	Oxyde de carbone.
Pyrène.		Toluol.	Picoline.	Sulfure de carbone.
		Cumol.	Toluïdine.	Acide carbonique.
		Cymol.	Lutidine.	» sulfhydrique.
		Propyl.	Cumidine.	» hydrocyanique.
		Butyl.	Pyrrhol.	
		Amyl.	Pétinine.	
		Caproyl.		
		Hexylène.		
		Heptylène, etc.		

On remarque des différences assez notables dans la composition du goudron provenant de diverses qualités de houille, des schistes, du boghead, suivant la rapidité avec laquelle l'opération de la distillation a été conduite. Certains goudrons, comme par exemple ceux de la houille de New-Castle et ceux des houilles françaises, contiennent peu de benzine et beaucoup de naphtaline ; le goudron du boghead est riche en paraffine, d'autres renferment une quantité prépondérante de phénol et de benzine.

Généralement une distillation rapide avec forte élévation de température produit le plus de gaz et le moins de goudron ; ce dernier est en même temps pauvre en essences et riche en naphtaline ; une distillation très-lente et à la plus basse température possible donne naissance à beaucoup de goudron, très-huileux et riche en huiles essentielles et en paraffine.

Le goudron de tourbe, comme l'est aussi sa matière première, est intermédiaire entre ceux de la houille et du bois ; en effet, il se caractérise par la présence en quantité assez notable d'acétate d'ammoniaque.

II. Produits de la distillation du bois.

PRODUITS SOLIDES.	PRODUITS LIQUIDES.		PRODUITS GAZEUX.
Charbon de bois.	Eau.	Acide oxyphénique.	Hydrogène.
	Acide acétique ou pyroligneux.	Créosote.	Hydrogène protocarboné.
	Acétone.	Pyrrétines.	Hydrogène bicarboné.
	Esprit de bois.	Pyrélaïne.	Acide carbonique.
	Acétate méthylique.	Goudron.	Oxyde de carbone.
	Pyroxanthrine.		

Produits de la distillation du goudron de bois.

PRODUITS SOLIDES.	PRODUITS LIQUIDES.		PRODUITS GAZEUX.
Charbon léger.	Acide pyroligneux.	Créosote.	Formène.
Paraffine.	Acide oxyphénique.	Cumène.	Hydrure de méthylène.
Pyréline ou résine empyreumatique acide.	Acétone.	Eupione.	Tetrylène.
Naphtaline.	Acétate méthylique.	Kapnomor.	Toluène.
Cédriréte.	Esprit de bois.	Picamor.	
Pyrène.	Benzine.	Pittacal.	
Chrysène.	Lignone.	Pyroxanthrine.	
	Xylite.		
	Mésite.		

III. Produits de la distillation des matières animales ou azotées.

PRODUITS SOLIDES.	PRODUITS LIQUIDES.		PRODUITS GAZEUX.
Charbon azoté.	Eau.	Huile animale de Dippel	Hydrogène protocarboné.
Noir animal.	Ammoniaque.	Ethylamine.	» bicarboné.
	Carbonate ammonique.	Méthylamine.	» sulfuré.
	Cyanhydrate. »	Trethylamine.	Acide hydrocyanique.
	Sulfure »	Propylamine.	» carbonique.
	Pyrrol.	Aniline.	Oxyde de carbone.
	Benzine.	Picoline.	Sulfure de carbone.
	Hydrocarbures liquides.	Lutidine.	
		Pyridine.	

Les tableaux précédents font ressortir les caractères distinctifs du goudron provenant de sources différentes; on voit que le goudron de bois se caractérise par son acidité, due surtout à la présence d'une notable quantité d'acide acétique ou pyroligneux.

Le goudron provenant de la distillation des matières animales renferme, au contraire, toute une série de bases, qui lui donnent un caractère éminemment alcalin.

Nous allons nous occuper spécialement du goudron des usines à gaz.

Pour la fabrication du gaz, on emploie soit de la houille pure, soit le schiste bitumineux et spécialement le boghead d'Ecosse, soit un mélange en proportion variable de houilles et de boghead. A Paris, on fait usage de houilles de Mons, d'Anzin, de Denain et de Commentry; dans les provinces, on emploie de préférence soit le boghead pur, soit son mélange avec différentes houilles. En Angleterre, on distille le boghead et les houilles de Newcastle, du Staffordshire, du Lancashire, ainsi que celle connue sous le nom de *cannel-coal.*

Le boghead, lorsqu'on le distille très-lentement et à la température la plus ménagée possible, fournit le plus de goudron et un goudron très-huileux.

100 kilog. de cette matière, qui revient en France à environ 7 fr. 50 à 8 fr. les 100 kilog.,

fournissent ainsi 35 à 40 litres de liquide contenant 30 à 34 litres d'huiles brutes, brune et noirâtre, et 5 à 6 litres d'eau ammoniacale.

Mais la production du goudron huileux est beaucoup moins considérable, lorsqu'on chauffe le boghead brusquement et à une température assez élevée, comme cela a lieu lorsqu'on s'en sert pour la fabrication du gaz de l'éclairage.

Les houilles de différentes localités, comme nous l'avons déjà dit, fournissent aussi des goudrons en quantité plus ou moins considérable et de composition très-variable.

A l'occasion des publications sur l'emploi du goudron en médecine, comme désinfectant des plaies de mauvaise nature, M. Calvert a communiqué à l'Institut (*Comptes-rendus de l'Académie*, 16 août 1859, p. 263) la notice suivante :

La composition du coaltar ou goudron de houille varie énormément. Ainsi, celui obtenu avec les houilles de Newcastle est composé presque exclusivement de naphtaline; celui du boghead, de paraffine, et celui de Wigan-Cannel-coal, de benzine et phénol; celui des houilles du Staffordshire, de peu de benzine, de phénol et de beaucoup d'huile lourde ou de carbures d'hydrogène neutres, ainsi que le prouvent les résultats suivants :

	Essences volatiles dites Benzine.	Phénol.	Hydrocarbures neutres.	Paraffine.	Naphtaline.	Brai sec.
	—	—	—	—	—	—
Boghead.	12	3	30	41	0	14
Cannel	9	14	40	0	15	22
Newcastle.	2	5	12	0	58	23
Stasffordshire.	5	9	35	0	22	29

Quelle que soit la composition des différentes espèces de goudron, on leur fait subir en général le même traitement pour le purifier et pour en isoler les principes capables d'une application industrielle; la base de ce traitement, c'est la distillation.

Mais avant tout, il est essentiel de séparer le goudron le plus possible de l'eau ammoniacale qui l'accompagne et qui occasionnerait un boursoufflement très-gênant pendant la distillation. A cet effet, on chauffe le goudron pendant assez longtemps à une température de 80 à 100 degrés centig. Le goudron devenant beaucoup plus liquide par l'influence de la chaleur, l'eau s'en sépare plus facilement, et est soutirée au bout d'un certain temps.

Cette opération se fait le plus avantageusement dans des chaudières en forte tôle de fer, garnies d'un double fond ou d'un serpentin, dans lesquelles peut circuler la vapeur.

La chaudière est munie d'un chapiteau, mis en communication avec un appareil réfrigérant, pour condenser les huiles essentielles les plus volatiles qui se dégagent pendant l'opération. On chauffe le goudron jusqu'à ce que sa température se soit élevée à près de 100 degrés, et on l'y maintient pendant quelques heures et on le laisse ensuite refroidir le plus lentement possible, à moins qu'on ne préfère le transvaser encore tout chaud dans l'appareil distillatoire. Au bout de 36 heures, la déshydratation est devenue assez complète et l'eau ammoniacale est soutirée au moyen d'un robinet à vidange, placé à la partie inférieure de la chaudière.

Une certaine quantité de goudron, retenant opiniâtrement de l'eau, constitue une matière butyreuse, trouble et comme mucilagineuse, qu'il est utile de laisser écouler également par le robinet de vidange, jusqu'à ce qu'on voie arriver le goudron très-liquide et limpide.

Cette matière butyreuse est ajoutée au goudron brut à déshydrater par une nouvelle opération. Le goudron déshydraté est ensuite amené dans la chaudière distillatoire.

Pour la distillation du goudron, on a proposé une foule de modifications dans la disposition des appareils. Chauffage à feu libre, au bain de sable, au bain métallique; emploi du vide pour favoriser le dégagement des vapeurs, d'essences ou d'huiles plus ou moins volatiles; distillation sous l'influence d'un courant de vapeur ordinaire ou de vapeur surchauffée; addition de sulfate de fer, de chaux vive et d'autres substances au goudron, etc., etc.

L'expérience semble avoir démontré que le procédé le plus simple, c'est-à-dire la distillation à feu nu, à la pression ordinaire et sans l'aide d'un courant de vapeur, est encore ce qu'il y a de plus pratique et de plus avantageux.

Les produits volatils ne possédant qu'une chaleur latente très faible, la chaudière doit être le moins haute possible, et dans tous les cas la hauteur doit être sensiblement inférieure au diamètre; par la même raison, le chapiteau doit être soigneusement garanti contre tout refroidissement, et il est utile de le munir à l'intérieur d'une rainure circulaire, dans laquelle puissent se rassembler les produits condensés sur les parois du chapiteau et s'écouler ensuite par un tube, dans l'appareil réfrigérant.

On évite de cette manière le retour de ces produits dans le goudron en ébullition, et leur décomposition en produits gazeux par le contact avec les parties supérieures des parois de la chaudière, parties qui, surtout vers la fin de la distillation, se trouvent très-fortement chauffées.

Lorsque le goudron a été bien déshydraté, on peut en remplir la chaudière sans inconvénient jusqu'à 25 à 30 centimètres du bord, un boursoufflement n'étant point à redouter. La chaudière est le plus convenablement en tôle de fer très-forte; le fond, qui est le plus exposé à s'oxyder ou à se brûler, doit être beaucoup plus épais que les parois et légèrement bombé vers l'intérieur. Il est muni d'un robinet de vidange, au moyen duquel on laisse écouler le brai sec fondu, pendant qu'il est encore excessivement chaud, parce qu'il se solidifie et se durcit complétement par le refroidissement. Dans bien des cas, il y a avantage (comme dans la fabrication de la paraffine), à renoncer à la production du brai sec et à pousser la distillation aussi loin que possible. Le fond de la chaudière est alors chauffé jusqu'au rouge sombre, et il y reste un charbon poreux et brillant, très-facile à détacher après le refroidissement de la chaudière.

Si le goudron a été bien déshydraté et s'il est introduit déjà chaud dans l'appareil distillatoire, un boursoufflement n'est guère à craindre et le liquide peut s'élever dans la chaudière jusqu'à 30 à 40 centimètres au-dessous du tuyau de dégagement des vapeurs.

La distillation de 750 à 800 kilog. de goudron dure environ de 12 à 15 heures.

Pour la condensation des vapeurs, il faut observer certaines précautions. Au commencement, lorsque se dégagent les huiles essentielles les plus légères et les plus volatiles, il faut que l'appareil condensateur soit bien refroidi pour être assuré de la complète condensation des vapeurs.

Plus tard, lorsque distillent des huiles plus lourdes et beaucoup moins volatiles, on peut laisser l'eau des réfrigérants se chauffer jusqu'à environ 30 à 40 degrés. Enfin, vers la fin, lorsque passent les huiles les moins volatiles et les produits capables de se solidifier, comme la naphtaline, la paraffine, etc., l'eau du réfrigérant ne doit pas être au-dessous de 40 degrés et peut sans inconvénient se chauffer jusqu'à 60 à 70 degrés. A cette température, tous les produits non-seulement se condensent parfaitement, mais restent encore liquides et s'écoulent avec facilité.

Si, à toutes les périodes de la distillation, les tuyaux condensateurs étaient maintenus tout à fait froids à 8 ou 10 degrés C., il arriverait facilement que, vers la fin, les produits en se solidifiant dans les tuyaux finissent par les boucher entièrement, et il en résulterait des explosions très-dangereuses.

La chaleur latente des vapeurs d'essences et d'huiles de goudron n'étant pas considérable, la quantité d'eau nécessaire pour opérer la condensation n'a pas besoin d'être très-grande.

Dans un établissement établi sur un pied bien économique, on doit cependant chercher à utiliser la chaleur dégagée pour la condensation des vapeurs. On peut en tirer parti pour chauffer le goudron, provoquer sa déshydratation et même pour en séparer par volatilisation les parties les plus volatiles. Il est même assez facile de disposer l'appareil de condensation de manière à ce que les produits plus ou moins volatils soient recueillis séparément, et à empêcher que les huiles déjà condensées ne soient obligées de parcourir toute la longueur du serpentin réfrigérant. Ce dernier est le plus convenablement en fonte.

Pour le commencement de la distillation, il faut chauffer avec précaution, pour ne point déterminer une ébullition trop vive du goudron. Quelques distillateurs font passer à cette période un courant de vapeur d'eau de 110 à 120 degrés de température à travers le goudron, pour favoriser le dégagement des vapeurs d'huiles essentielles les plus volatiles. Ces dernières, en se condensant, constituent un liquide limpide, très-fluide, d'une densité de 0. 780, qui peu à peu s'élève jusqu'à 0. 850 ; la densité moyenne de tous les produits réunis est d'environ 0. 830. C'est ce qui constitue le photogène, la benzine du commerce, l'essence fluide du goudron, le sprit, etc. On y rencontre une grande variété de composés dont les points d'ébullition peuvent s'élever de 60 degrés C. à 200 degrés C. Ils appartiennent principalement aux séries suivantes :

Hydrogènes carbonés, C n H n. pex. Amylène. $C^5 H^5$. Hexylène (Oléène, Caproylène), $C^6 H^6$. Heptylène (Oenenthylène) $C^7 H^7$, etc.

Hydrogènes carbonés C n H (n + 2), pex. Propyl. $C^{12} H^{14}$, Butyl. $C^{16} H^{18}$. Amyl. $C^{20} H^{22}$, etc.

Hydrogènes carbonés. C n H n — 6, pex. Benzol ou Benzine. $C^{12}H^6$, etc.

Lorsque les produits condensés dépassent la densité de 0. 850, on cesse le courant de vapeur d'eau et on chauffe plus fortement; la température du goudron étant parvenue à 200-220 degrés C., la distillation recommence; l'huile condensée est maintenant fluide et présente une densité de 0. 860 - 0. 900, donc en moyenne 0. 880 - 0. 885.

Ce produit constitue l'huile pesante de goudron, avec laquelle on fabrique l'huile solaire ou sidérale.

Enfin, les derniers produits de la distillation, qui se prennent par le refroidissement en une masse butyreuse (ou cristalline, si elles contiennent beaucoup de naphtaline), sont utilisés pour la préparation de la paraffine. On les recueille à part dans des cuves, qu'on place dans un endroit frais, pour que les matières solides puissent s'en séparer par cristallisation.

Les huiles lourdes renferment surtout du phénol, de la créosote et de l'aniline.

D'après M. Payen (*Précis de Chimie industr.*, vol. II, p. 689), 2,000 kil. d'huile brute ou de goudron, provenant de la distillation du boghead, fournissent par la rectification :

Huile ou hydrocarbure léger, 1,208 kil., d'une densité égale à 0,825.
Huile lourde contenant de la paraffine, 200 kil., d'une densité égale à 0,860.
Goudron ou brai résidu dans la chaudière, 400 kil.

Il y a 200 kil. de perte, représentant les gaz et les déperditions diverses des vapeurs, huiles et goudrons.

Le goudron d'une usine à gaz faisant usage de boghead, distillé d'une manière tout à fait semblable, a fourni sur une charge de 2,900 kil. :

Eau légèrement ammoniacale.....	168 kil.
Hydrocarbures légers, densité moyenne 0,920.	480
Hydrocarbures lourds, densité moyenne 0,398.	883
Brai gras, solide à froid, liquide à 150°.....	1,195
Perte, 6 0/0.....	174
	2,900 kil.

Les huiles ainsi obtenues doivent toutes être purifiées et rectifiées de nouveau. A cet effet, on agite l'huile légère ou l'essence avec 5 0/0 et l'huile lourde avec 10 0/0 de son poids d'acide sulfurique concentré. On opère dans des vases en bois doublés de plomb, on agite le tout pendant une heure sans discontinuer, et on laisse reposer pendant 24 à 36 heures pour que l'acide puisse se déposer avec les matières impures et charbonneuses qu'il entraîne. On lave les huiles deux fois avec de l'eau, et ensuite on les mélange intimement et en remuant pendant une heure, avec une solution concentrée de soude caustique, marquant 40° B. = 1,382. Pour l'essence on prend 2 0/0 et pour l'huile lourde 6 0/0 de lessive caustique. L'essence

de 0,830 p. sp., ainsi purifiée, est de nouveau rectifiée par distillation à l'aide d'un courant de vapeur ordinaire, dont le tuyau se termine en forme de pomme d'arrosoir au fond du liquide, de manière à ce que le produit condensé ait en moyenne une densité de 0,815 à 0,820. On obtient ainsi un liquide incolore, très-limpide, volatil sans résidu, n'ayant point d'odeur particulièrement désagréable, et qui constitue le photogène pur (soi-disant benzine pure du commerce).

On distille également de nouveau l'huile lourde de 0,880 p. sp., mais généralement sans l'aide d'un courant de vapeur. Le produit condensé a en moyenne une densité de 0,860. L'huile possède une couleur jaune clair, analogue à celle du vin de Madère; mais son odeur est désagréable, ce qui provient surtout des produits sulfurés formés lors de la réaction de l'acide sulfurique. Pour détruire l'odeur, on agite l'huile avant la distillation avec 4 0/0 de solution de sulfate ferreux (si l'on ajoute ce sel après la distillation, il faut encore l'additionner d'un peu de soude caustique). Il se forme un dépôt noirâtre renfermant du sulfure de fer, et l'huile perd sa mauvaise odeur. Elle constitue alors l'huile solaire ou sidérale. Les huiles plus pesantes, de même que celles provenant des cristallisations de paraffine, sont utilisées par la fabrication d'huiles à graisser, mais dont il faut avouer que, jusqu'à ce jour, elles laissent encore beaucoup à désirer. Ces huiles s'obtiennent par l'égouttage d'abord, puis par l'expression énergique de la paraffine. Pour séparer cette dernière le plus complétement possible d'huile liquide à la température ordinaire, on a conseillé l'emploi des hydroextracteurs à force centrifuge; mais il paraît préférable d'opérer la séparation au moyen du vide ou de l'air raréfié, dans des appareils construits suivant le même principe, d'après lequel on fait passer le mercure à travers les pores du bois qui bouche la tubulure d'une cloche de la machine pneumatique. La paraffine brute, le mieux égouttée possible, est ensuite soumise à la pression énergique, mais graduée, de presses hydrauliques très-puissantes.

Pour la purification de la paraffine et des huiles très-lourdes paraffineuses ou huiles minérales à graisser, on fait également usage d'acide sulfurique et de soude caustique. A l'acide sulfurique on a associé en outre bien souvent des corps oxydants, comme le bichromate de potasse, le pyroxyde de manganèse, le manganate de potasse, le nitre, l'acide nitrique, le chlorure de chaux, etc.

Après l'action des acides et de l'alcali, on rectifie quelquefois la paraffine par une dernière distillation. Mais le plus souvent on se contente de répéter l'épuration par une seconde application d'acide sulfurique, suivie d'un lavage soigné, mélange de la paraffine avec 1 0/0 d'acide stéarique et d'un traitement par la soude caustique qui, saponifiant l'acide stéarique et formant des flocons savonneux, englobe les impuretés et rend la paraffine fondue parfaitement limpide.

En donnant un résumé rapide du traitement du goudron, pour en préparer l'essence, l'huile solaire, l'huile minérale à graisser et la paraffine, nous avons fait remarquer qu'on faisait usage d'acide sulfurique et de soude caustique pour l'épuration de ces produits.

Eh bien! c'est dans le résidu de ces épurations, résidu qui, la plupart du temps, est jeté, que se trouvent des substances pouvant recevoir des applications utiles pour la production des matières colorantes. En effet, il est évident que l'acide sulfurique doit s'emparer de tous les composés alcalins, tels que aniline, quinoléine, toluidine, cumidine, etc.; tandis que la soude caustique doit se combiner aux corps faisant fonction d'acides, comme le phénol ou l'acide phénique, la créosote, l'acide rosolique, etc. M. Vohl (*Journ. f. pract. Chem.* LXXV, page 295) avait déjà proposé d'extraire le phénol et la créosote (dont il recommande l'usage pour la conservation du bois, des toiles à voiles et des câbles de navires), de sa solution alcaline, en la sursaturant par l'acide sulfurique des épurations, décantant la couche huileuse qui se sépare et la rectifiant à feu nu.

La manière d'opérer la plus rationnelle me paraît être la suivante :

On réunit ensemble toutes les liqueurs acides d'un côté et les liqueurs alcalines de l'autre.

On détermine combien il faut de volume de la liqueur acide pour saturer exactement et neutraliser un volume donné de la liqueur alcaline. Ceci étant connu, on mélange la solution alcaline avec le double d'acide qui serait nécessaire pour le saturer. On opère dans un vase en plomb ou en cuivre. Si le mélange se fait un peu rapidement, il y aura, par suite de la saturation de l'acide sulfurique par la soude caustique, un fort développement de chaleur; les liqueurs deviendront presque bouillantes, et il en résultera une solution concentrée de bisulfate de soude, retenant en dissolution les bisulfates d'aniline, toluidine, tandis que le phénol et la créosote se sépareront facilement sous forme d'une huile brune. On décante cette huile pendant que le tout est encore très-chaud et on le rectifie; il passe d'abord un peu d'huile légère neutre, utilisable, d'après M. Vohl, dans la fabrication du photogène; plus tard distillent le phénol et la créosote presque purs.

La solution aqueuse, acide, renfermant des sulfates acides de soude et des bases organiques, donne en se refroidissant une abondante cristallisation de bisulfate de soude. On jette les cristaux sur un filtre et on recueille avec soin les eaux-mères.

Il résulte des proportions d'acide sulfurique et de soude employés à l'épuration des produits de la distillation du goudron, qu'on doit toujours avoir beaucoup plus de liqueurs acides qu'il n'en faut pour saturer, même en formant des bisels, les liqueurs alcalines. Pour ne pas perdre d'aniline, il faut donc encore traiter les liqueurs acides non employées. A cet effet, on les chauffe à 60°-80° et on les sature incomplétement et de manière à leur conserver encore une réaction franchement acide par du carbonate de chaux ou par un lait de chaux.

On laisse déposer le sulfate de chaux et l'on concentre le liquide surnageant décanté ou filtré.

On y ajoute en même temps des eaux-mères du bisulfate de soude. Si un essai montre que la liqueur, déjà assez fortement concentrée, est encore trop acide, on en sature de nouveau une partie par du carbonate de chaux et l'on filtre pour séparer le sulfate de chaux. Ces opérations se font avec beaucoup de facilité et d'une manière suffisamment exacte, en mettant de côté une partie de la liqueur acide, saturant complétement le reste par du calcaire en poudre fine, réunissant de nouveau toutes les liqueurs et filtrant. Il est inutile de faire observer que, lorsque les liqueurs deviennent concentrées, il faut exprimer fortement le sulfate de chaux pour éviter de perdre de l'aniline.

On introduit finalement les sulfates acides concentrés dans une chaudière en fer, munie d'un chapiteau et d'un serpentin réfrigérant, et on les y sursature par un excès de chaux vive ou de chaux hydratée en poudre. Il se forme du sulfate de chaux, du sulfate de soude, et les alcalis organiques sont mis en liberté. En chauffant, ils se volatilisent et se condensent en même temps que les vapeurs d'eau.

S'il y avait trop d'eau ou trop peu de bases pour que ces dernières puissent surnager dans le liquide condensé sous forme d'huile, il faudrait saturer la solution aqueuse distillée par l'acide hydrochlorique, évaporer d'abord à feu nu et puis au bain-marie, presque jusqu'à siccité, introduire le résidu dans une cornue, y ajouter un excès de chaux vive et distiller; on obtiendrait alors un liquide huileux principalement formé d'aniline, de toluidine, de chinoline suffisamment pur pour la préparation de la fuchsine et de l'aniléine.

Si l'on voulait encore utiliser le bisulfate de soude pour en préparer le sulfate de soude neutre, on saturerait le bisulfate par le résidu de la chaudière en fer, renfermant du sulfate de chaux, du sulfate de soude et de la chaux en excès. Le liquide filtré à une température de 40° (maximum de solubilité du sulfate de soude), donnerait, par le refroidissement, une abondante cristallisation de sulfate sodique suffisamment pur.

Nous passerons successivement en revue les composés pouvant donner naissance à des matières colorantes et ces matières colorantes elles-mêmes, en décrivant les procédés les plus avantageux et les mieux connus pour les obtenir, autant du moins que le permet l'état actuel de nos connaissances à ce sujet.

I. — Aniline.

FORMATION DE L'ANILINE.

En 1826, Unverdorben, en étudiant les produits de la distillation sèche de l'indigo (Poggendf., *Ann. der Phys et Chem.*, *p. 397*), y découvrit une base liquide, capable de former des sels bien cristallisés avec les acides, et lui donna en conséquence le nom de *kristalline.*

En 1840, M. Fritsche (Erdmann, *Journ. f. pract. Chem.*, XO, p. 453) découvrit l'acide *anthranilique*, qui se forme en introduisant de l'indigo pulvérisé très-fin dans une solution chaude et très-concentrée de potasse caustique. L'acide anthranilique a pour formule $C^{14} H^{7} N^{2} O^{4}$.

Une des propriétés les plus remarquables de cet acide consiste à se dédoubler en acide carbonique et en aniline, lorsqu'on le distille avec de la chaux vive. En effet on a :

$$C^{14} H^{7} N^{2} O^{4} + 2\ Ca\ O = C^{12} H^{7} N + 2\ (CO^{2}, Ca\ O).$$

M. Erdmann en rendant compte des expériences de Fritsche fit immédiatement observer que l'aniline était identique avec la kristalline d'Unverdorben.

M. Hoffmann (Liébig, *Ann. der Chem. et Pharm.*, 1845. LIII, p. 9) démontra que, pour préparer l'aniline, il n'était pas nécessaire de passer par l'acide anthranilique pur ; qu'il suffisait de distiller l'indigo directement avec de la potasse caustique hydratée, et que l'aniline prenait naissance par suite d'une véritable oxydation de l'indigo. En effet :

$$\underset{\text{Indigo.}}{C^{16} H^{5} N\ O^{2}} + \underset{\text{Hydrate de Potasse.}}{4\ (KO, HO)} = \underset{\text{Aniline.}}{C^{12} H^{7} N} + 4\ (Co^{2}, KO) + H^{2} - O^{2}.$$

L'oxygène qui manque est fourni par l'air, l'eau, ou par des corps oxydants.

L'isatine, produit de l'oxydation de l'indigo par l'acide nitrique faible, découverte par Laurent, fournit également de l'aniline par la distillation avec la potasse caustique.

$$\underset{\text{Isatine.}}{C^{16} H^{5} N\ O^{4}} + 4\ (KO, HO) = \underset{\text{Aniline.}}{C^{12} H^{7} N} + 4\ (Co^{2}, KO) - H^{2}.$$

Dans ce même mémoire, qui constitue un des plus beaux travaux de chimie organique, M. Hoffmann a montré que les dérivés chlorés, bromés et chlorobromés de l'isatine, se dédoublent sous l'influence des alcalis hydratés d'une manière analogue à l'isatine.

Ainsi la chlorisatine.	$C^{16} [H^{4} Cl] N O^{4}$	fournit la	chloranitine.	$C^{12} [H^{6} OCl] N.$
— dichlorisatine.	$C^{16} [H^{5} Cl^{2}] N O^{4}$	—	dichloraniline.	$C^{12} [H^{5} Cl^{2}] N.$
— bromisatine.	$C^{16} [H^{4} Br] N O^{4}$	—	bromaniline.	$C^{12} [H^{6} Br] N.$
— dibromisatine.	$C^{16} [H^{5} Br^{2}] N O^{4}$	—	dibromaniline.	$C^{12} [H^{5} Br^{2}] N.$
— chlobromisatine.	$C^{16} [H^{5} Cl Br] N O^{4}$	—	chlobromaniline	$C^{12} [H^{5} Cl Br] N.$

On a également obtenu l'iodaniline, la trichloraniline, la tribromanilinc, et la cyananiline; mais cette dernière appartient à un autre ordre de composés.

L'aniline est également un produit de la distillation sèche des houilles et se rencontre dans le goudron de houille. M. Runge, en 1837, en examinant ce dernier, y signala la présence de 3 bases volatiles, qu'il nomma *kyanol leukol, et pyrrol.*

M. Hoffmann (Liébig, *Ann. der Chem. st Pharm.*, 1843, XLVII, p. 30), en reprenant ce travail pour le compléter, démontra que le kyanol était identique avec l'aniline, et, plus tard, il fut également constaté que le leukol était identique avec la chinoline ou quinoléine, base obtenue par la distillation des alcalis du quinquina, sous l'influence des alcalis minéraux et dont la découverte est due à Gerhardt.

Un autre mode de formation très-remarquable de l'aniline est basé sur l'action de corps réducteurs sur la nitrobenzine, $C^{12} H^{5} N O^{4}$ (benzine nitrée), produit de l'action de l'acide nitrique concentré sur la benzine. M. Zinin (Erdmann, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1842, VXVII, p. 148), en saturant une solution alcoolique de nitro-benzine d'abord par l'ammoniaque, puis par l'hydrogène sulfuré, tant qu'il se forme un dépôt de soufre, obtint un alcali organique liquide, qu'il appela benzidam et qui n'était autre chose que l'aniline.

$$\underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^{12} H^{5} N O^{4}} + {}^{6}H\ S = \underset{\text{Aniline.}}{C^{12} H^{7} N} + 4\ H\ O + S^{6}.$$

M. Béchamp (*Comptes-rendus de l'Académie*, XXXIX, page 26) montra que cette réduction et transformation pouvait également être obtenue au moyen de l'acétate ferreux ou par l'acide acétique et le fer.

$$C^{12} H^5 NO^4 + 6 Fe + H^2 O^4 + 6 A = C^{12} H^7 N + 6 (A Fe O).$$

Déjà antérieurement M. Hoffmann avait montré que la nitrobenzine pouvait être convertie en aniline sous l'influence du zinc et de l'acide chlorhydrique. Il examina plus attentivement la réaction et constata, ainsi que M. Noble (*Chem. soc. quat. journ.*, p. 292), qu'il se forme en même temps, outre l'aniline, de l'azobenzol $C^{12} H^5 N$.

Enfin, M. Wochler a montré que la nitrobenzine, appelée aussi nitrobenzol, pouvait aussi être réduite et transformée en aniline, en la faisant digérer et finalement en la distillant avec une solution d'acide arsénieux dans un assez grand excès de soude caustique.

Parmi les autres modes de production de l'aniline, nous citerons encore les suivants :

Le phénol $C^{12} H^6 O^2$ (appelé aussi acide phénique, hydrate de phényle) et de l'ammoniaque, placés dans un tube épais qu'on scelle ensuite à la lampe, et chauffés pendant très-longtemps à une haute température, produisent, d'après MM. Laurent et Hoffmann, de l'aniline.

En effet :

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^{12} H^6 O^2} + NH^3 = \underset{\text{Aniline.}}{C^{12} H^7 N} + 2 HO.$$

D'après MM. Hoffmann et Muspratt, le nitrotoluène et la salicylamide, deux corps isomères avec l'acide anthranilique, fournissent, comme lui, lorsqu'on les chauffe au rouge, de l'aniline.

$$\underset{\text{Nitrotoluène.}}{C^{14} H^7 N O^4} = \underset{\text{Aniline.}}{C^{12} H^7 N} + \underset{\text{Acide carbonique.}}{C^2 O^4}.$$

De tous ces modes de formation de l'aniline, les seuls qui puissent servir pour une préparation industrielle sont :

1° L'extraction de l'aniline du goudron de houille.

2° La réduction de la nitrobenzine.

EXTRACTION EE L'ANILINE DU GOUDRON DE HOUILLE.

Le moyen qui paraît le plus rationnel, et qui mériterait d'être essayé, consisterait à traiter le goudron en nature, tel qu'il se condense dans les condensateurs des fabriques de gaz, par de l'acide hydrochlorique du commerce ou par de l'acide sulfurique, étendu de trois à quatre fois son volume d'eau. Il est facile d'imaginer des appareils mécaniques au moyen desquels on parviendrait à mélanger intimement le goudron avec l'acide ; à défaut d'appareil spécial, on atteindrait le même but en remplissant un tonneau à moitié de goudron, ajoutant 1/5 à 1/6 de son volume d'acide, et roulant et agitant le tonneau jusqu'à ce que l'acide ait pu s'emparer de toutes les substances capables de s'y combiner. On laisserait écouler le tout dans une citerne où, peu à peu, s'effectuerait la séparation du goudron proprement dit d'avec le liquide acide aqueux.

Le même liquide acide servirait au traitement d'une nouvelle quantité de goudron, jusqu'à ce que les bases aient à peu près saturé l'acide.

On obtiendrait ainsi une solution aqueuse très-impure, mais renfermant les hydrochlorates ou sulfates d'ammoniaque et des autres bases organiques contenues dans le goudron, telles que l'aniline, la quinoléine, le pyrrol, la picoline, pyrrhidine, lutidine, toluidine, cumidine, etc.

En évaporant la solution de ces sels presque jusqu'à siccité, introduisant le résidu dans un alambic et ajoutant un excès de lait de chaux, (pour pouvoir employer sans inconvénient la chaux, il est plus favorable de faire usage d'acide hydrochlorique, qui forme du chlorure de calcium très-soluble), les bases seraient mises en liberté. L'ammoniaque, comme base la plus volatile, se dégagerait d'abord et pourrait être recueillie à part. En chauffant à une température de plus en plus élevée, les autres bases se dégageraient ensuite et se condenseraient dans le serpentin. L'aniline se trouverait parmi les liquides distillant entre 150 et 250° cent.

La manipulation du goudron en nature étant une opération très-désagréable et présentant beaucoup d'inconvénients, il peut être préférable, dans un grand nombre de cas, de distiller d'abord le goudron et de n'opérer que sur les huiles distillées plus pures et surtout plus limpides.

L'aniline, à cause de son point d'ébullition élevé (182°), ne se rencontre guère dans l'essence de goudron, c'est-à-dire dans les liquides les plus volatils, les plus légers et les plus fluides qui distillent en premier lieu. Il se trouve en quantité la plus notable dans les huiles qui distillent entre 150 et 230°. Celles-ci renferment, d'après M. Hofmann, environ 1 0/0 de bases organiques, formées principalement d'aniline et de quinoléine. Les huiles distillant à une température supérieure à 270° renferment surtout de la quinoléine, mais très-peu d'aniline.

Voici, d'après M. Hofmann, la marche à suivre pour extraire ces deux bases des huiles de goudron et pour les séparer ensuite :

On agite l'huile dans de grandes bonbonnes ou dans des tonneaux, avec de l'acide hydrochlorique du commerce. On laisse reposer pendant 12 à 24 heures et on sépare l'huile du liquide aqueux acide. Ce dernier est traité par de nouvelles quantités d'huile, jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide soit saturé. On filtre la solution encore acide des hydrochlorates des bases à travers un linge ou du papier à filtrer mouillés pour retenir la majeure partie de l'huile mécaniquement mélangée à la solution aqueuse. Le liquide filtré est introduit dans un alambic en cuivre, et on l'y sursature par un excès de lait chaux. Au moment de la saturation, le liquide s'échauffe beaucoup et il se dégage en abondance des vapeurs très-étourdissantes. Aussi faut-il se hâter de poser le chapiteau, qui lui-même doit communiquer avec le serpentin du réfrigérant. On chauffe pour obtenir une ébullition vive et régulière.

Le produit condensé est un liquide laiteux surnagé de gouttes huileuses. On distille tant que les vapeurs qui se dégagent de l'alambic possèdent encore l'odeur caractéristique et désagréable des premières parties distillées, ou que le liquide condensé présente encore la réaction caractéristique de l'aniline avec le chlorure de chaux.

On sature le liquide laiteux par de l'acide hydrochlorique ; on concentre au bain-marie et on décompose enfin la solution placée dans un vase étroit et haut, par un petit excès d'hydrate de potasse ou de soude.

Généralement, les bases mises en liberté se réunissent de suite sous forme d'un liquide à la surface de la solution alcaline aqueuse. On enlève la couche huileuse avec une pipette et on la rectifie.

Le produit rectifié, surtout si l'on met de côté les dernières parties, distillant à une température supérieure à 200-220° et contenant surtout de la quinoléine, est de l'aniline suffisamment pure pour toutes les applications industrielles.

Si l'on veut obtenir de l'aniline chimiquement pure, il faut encore séparer complétement les huiles neutres que la couche huileuse, constituée par les alcalis organiques, peut encore renfermer. A cet effet, on dissout les alcalis dans l'éther, et l'on y verse de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, avec lequel les alcalis se combinent, tandis que toutes les huiles neutres restent en dissolution dans l'éther. On en décante la solution acide qu'on décompose une dernière fois par la potasse caustique.

Enfin, on soumet l'huile alcaline à la distillation en fractionnant les produits; si l'on recueille les produits distillés en trois parties séparées, on trouve que le premier tiers renferme de l'eau, de l'ammoniaque et de l'aniline; le deuxième tiers de l'aniline pure, tandis que les dernières portions contiennent principalement de la quilonéïne.

Pour préparer de l'aniline chimiquement pure, on peut utiliser la propriété de l'oxalate d'aniline d'être facilement cristallisable, surtout dans une solution alcoolique.

En ajoutant à de l'aniline impure une solution alcoolique d'acide oxalique, il se précipite de l'oxalate d'aniline sous forme de magma de cristaux blancs, qu'on lave avec de l'alcool et qu'on exprime ensuite. Le sel, dissous dans une petite quantité d'eau bouillante à laquelle on

ajoute ensuite un peu d'alcool, cristallise par le refroidissement en prismes obliques rhomboïdaux groupés en étoiles.

L'oxalate d'aniline est décomposé par les alcalis caustiques, par la chaux vive, et l'aniline est mise en liberté. En distillant, on peut ainsi l'obtenir chimiquement pure et exempte de toute autre base organique. A la distillation, il passe d'abord de l'eau, puis de l'eau chargée d'aniline, enfin, à 182°, de l'aniline pure.

II. — Préparation artificielle de l'aniline par la réduction de la nitrobenzine.

Cette préparation, qui constitue une des réactions les plus curieuses et les plus importantes de la chimie organique, permet d'obtenir l'aniline en aussi grande quantité qu'on veut. Elle n'est point difficile à exécuter, mais exige cependant certaines précautions, lorsqu'il s'agit d'une production sur une échelle un peu considérable.

La préparation se sous divise en trois opérations distinctes :

(*a*) Préparation de la benzine ;

(*b*) Transformation de la benzine en nitrobenzine ;

(*c*) Réduction de la nitrobenzine, pour la convertir en aniline.

Nous allons passer successivement en revue chacune de ces opérations :

(*a*) PRÉPARATION DE LA BENZINE.

La benzine se produit dans une foule de réactions : par la distillation de l'acide benzoïque avec un excès de chaux ou de baryte caustique; par la distillation de benzoates de chaux ou de baryte, avec de la chaux ou de la baryte hydratée; en faisant passer de la vapeur d'acide benzoïque sur du fer chauffé au rouge; en soumettant l'acide quinique à la distillation sèche; en distillant l'acide phtalique avec un excès de chaux vive; en faisant passer la vapeur d'essences, comme, par exemple, de l'essence de bergamotte, sur de la chaux portée au rouge ; en exposant des matières grasses à la chaleur rouge; en distillant la houille, le boghead, les schistes bitumineux; elle se produit même en petite quantité, en faisant passer de l'alcool ou de l'acide acétique à travers un tube chauffé au rouge, etc.

La bonzine est toujours préparée industriellement, en l'extrayant du goudron de houille ou des produits les plus volatils de la distillation de ce goudron, c'est-à-dire de l'essence ou de l'huile légère, du naphte, sprit de houille (light oil, crude naphta). — On doit à M. Mansfield (*The quart. Journ. of the Chem. Soc., I. 244*) la première analyse un peu exacte de l'essence ou huile légère de houille, et le meilleur procédé d'extraction et de purification de la benzine. Il démontra que la benzine $C^{12}H^{6}$ était toujours accompagnée de ses homologues, le toluène $C^{14}H^{8}$, le cumène $C^{18}H^{12}$, le cymène $C^{20}H^{14}$.

Nous avons déjà indiqué comment on obtenait l'essence de houille. L'industriel qui voudrait distiller le goudron dans le but d'obtenir le plus possible de benzine, devra choisir les goudrons les plus légers, les plus fluides, et de préférence ceux obtenus par distillation à une température ménagée, avec le boghead et le cannel-coal. Pour juger de la valeur comparative, sous ce rapport, de plusieurs espèces de goudron, on opère de la manière suivante : on distille le goudron (en opérant sur environ 10 litres) dans une cornue ou un alambic en tôle, jusqu'à ce que les vapeurs, au lieu de se condenser en un liquide, commencent à fournir un produit qui, bien refroidi, devient solide ou de consistance butyreuse. Si l'on a soin de bien observer l'instant où l'huile condensée commence à devenir plus lourde que l'eau, et si l'on mesure le volume des liquides huileux plus légers et nageant à la surface de l'eau, la comparaison de ces volumes permet de se prononcer très-approximativement sur la valeur du goudron. Celui qui aura fourni à la distillation le plus de produits huileux plus légers que l'eau sera le meilleur.

Ou bien l'on rectifie l'huile distillée dans une cornue tubulée en verre placée dans un bain-marie, et en y faisant passer un courant de vapeur d'eau.

Tous les hydrocarbures légers (les essences de houille), distillent facilement dans cette circonstance et se condensent à la surface de l'eau en une couche fluide et limpide dont on détermine le volume. Le goudron qui aura fourni le plus d'huiles volatiles entraînées par la vapeur d'eau et condensées avec elle, sera celui qui aura le plus de valeur.

L'essence de houille (hydrocarbure léger, benzine du commerce, crude naphta), est généralement un liquide jaune ou brun, fluide et d'une densité variant entre 0,90 et 0,95. Lorsqu'on la rectifie, elle commence ordinairement à entrer en ébullition à 100°, et la température s'élève peu à peu jusqu'à 200 ou 220°

Pour en retirer la benzine, dont le point d'ébullition est à 80-81° C, c'est-à-dire le même que l'alcool, on peut utiliser avec avantage, en les modifiant légèrement, tous les appareils si perfectionnés dont on fait usage pour la distillation et la rectification de l'alcool, comme, par exemple, les appareils Laugier, Cellier-Blumenthal, Derosne, Dubrunfaut, etc. M. Mansfield s'était servi, pour la préparation de la benzine, de l'appareil suivant très-simple :

Au-dessus d'une chaudière en tôle ou en cuivre, bien fermée par un couvercle, on place un vase rempli d'eau chaude, ouvert à sa partie supérieure et muni d'un serpentin. Ce serpentin communique, par son extrémité inférieure, avec la chaudière, au moyen d'une ouverture pratiquée dans le couvercle; l'extrémité supérieure du serpentin est recourbée et mise en communication avec un second serpentin placé dans une cuve réfrigérante dans laquelle l'eau est toujours renouvelée et maintenue aussi froide que possible. La chaudière étant aux quatre cinquièmes remplie d'hydrocarbure léger, on chauffe pour porter le liquide à l'ébullition. Les vapeurs, en traversant le premier serpentin plongé dans l'eau chaude, portent bientôt cette dernière à 100°. On comprend que les vapeurs des liquides dont le point d'ébullition est inférieur à 100°, traversant le premier serpentin sans s'y condenser, et, arrivées dans le second serpentin bien refroidi, s'y condensent en un liquide qu'on recueille à sa sortie de ce second serpentin. Au contraire, les vapeurs des liquides dont le point d'ébullition est supérieur à 100°, se condensent dans le premier serpentin et recoulent dans la chaudière. On entretient l'ébullition tant qu'il se condense encore suffisamment du liquide dans le second serpentin.

Si l'eau du vase placé sur la chaudière venait à diminuer sensiblement par suite de l'évaporation, on la remplacerait au fur et à mesure par de l'eau presque bouillante. On rectifie l'essence légère et fluide ainsi obtenue par une seconde distillation dans un appareil tout à fait semblable, mais en ayant soin que l'eau entourant le premier serpentin ne s'échauffe pas beaucoup au-dessus de 80° C. On retient ainsi dans la chaudière les liquides dont le point d'ébullition est approximativement supérieur à 90°. On obtient ainsi un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur qui n'est pas désagréable et qui renferme une proportion très-grande de benzine.

Ce liquide n'a pas besoin d'être purifié davantage pour la préparation de la nitrobenzine et de l'aniline. Il renferme surtout de la benzine ou benzol, du toluol ou benzoène et du cumol, ce dernier en petite quantité.

Quoique le point d'ébullition du toluol soit 108 à 109°, et celui du cumol 143 à 145° c., ces composés se rencontrent avec la benzine, puisque les vapeurs du toluol et du cumol (et de quelques autres composés volatils entre 100 et 150°), se trouvant pour ainsi dire dissoutes dans la vapeur de benzine, sont entraînées avec elles et se condensent en même temps que des vapeurs de benzine.

Si l'on veut obtenir la benzine tout à fait pure, le mieux est d'utiliser sa propriété de pouvoir cristalliser à la température de la glace fondante.

A cet effet, on refroidit le liquide rectifié comme il vient d'être dit, à — 17° c., en plongeant le vase qui le contient dans un mélange de glace et de sel. La majeure partie de la benzine cristallise en lames groupées sous forme de feuilles de fougère ou en masses cristallines semblables à du camphre. On laisse égoutter la benzine cristallisée en la plaçant dans un

entonnoir maintenu à 0° au moyen de glace ou d'eau glacée, qui entoure extérieurement ses parois. On exprime enfin la benzine cristallisée dans une presse refroidie également à 0°. Après avoir laissé de nouveau fondre les cristaux, on traite la benzine par un peu d'acide sulfurique, pas trop concentré, on lave avec de l'eau pour enlever l'acide, et on rectifie enfin la benzine par une dernière distillation sur de la chaux vive ou du chlorure de calcium un peu basique.

Si l'essence de houille du commerce n'avait pas encore été purifiée au moyen de l'acide sulfurique (5 0/0 du poids de l'essence de houille ou hydrocarbure léger, crude nuphta), et d'une lessive alcaline, il faudrait aussi traiter la benzine successivement par l'acide sulfuriqe, auquel il est utile quelquefois d'ajouter une petite quantité d'un corps oxydant, par exemple bichromate de potasse, acide nitrique, peroxyde de manganèse, etc., et ensuite par un alcali caustique. La benzine suffisamment pure ne doit pas être noircie par l'addition d'acide sulfurique et prend tout au plus une nuance jaunâtre. Il faut toujours terminer par une distillation sur du chlorure de calcium.

La benzine qu'on trouve dans le commerce est souvent extrêmement impure. On en a même trouvé qui ne renfermait que des traces de benzine véritable. On comprend qu'une pareille soi-disant benzine, qui est la plupart du temps le résultat de la distillation de schistes bitumineux, d'asphalte, d'huile de schiste, et qui souvent, outre les hydrocarbures appartenant à une autre série que celle du benzol, renferme des produits oxygénés en quantité notable, ne puisse être employée avantageusement à la préparation de l'aniline.

Il est donc important de pouvoir s'assurer rapidement de la nature d'une benzine commerciale et de découvrir ce corps dans un mélange d'autres huiles.

On utilise pour cela la facilité avec laquelle la benzine véritable ou le benzol se convertit en nitrobenzine et en aniline, et on a recours, dans cette recherche, à l'action que l'hydrogène naissant exerce sur la nitrobenzine.

Voici comment on peut s'assurer de l'efficacité de la méthode, due à M. Hoffmann (*Ann. de Chim. et de Pharm.*, LV, 201, et Gerhardt, *Chim. organ.*, III, p. 5) : Dans un petit tube à réaction, on verse une goutte de benzine, et on la chauffe légèrement avec de l'acide nitrique fumant pour la convertir en nitrobenzine. On ajoute beaucoup d'eau, de manière à précipiter des gouttelettes de nitrobenzine, et on agite avec de l'éther pour s'emparer de ce produit. On verse la solution éthérée dans un autre petit tube, on y ajoute volumes égaux d'alcool et d'acide chlorhydrique, étendu, puis on jette quelques fragments de zinc en grenailles,

Au bout de cinq minutes, il se sera dégagé assez d'hydrogène pour produire de l'aniline qui se trouvera combinée avec l'acide ajouté. On sursature alors par de la potasse ou de la soude, et l'on agite de nouveau avec de l'éther, qui dissout l'aniline mise en liberté. Une goutte de cette solution éthérée, abandonnée sur un verre de montre et mélangée, après l'évaporation de l'éther, avec une goutte de solution d'hypochlorite de chaux, donne immédiatement lieu à la production de teintes violacées qui caractérisent l'aniline.

Ces différentes opérations peuvent s'exécuter très-rapidement et sans aucune difficulté. Si la benzine était mélangée avec d'autres corps, il faudrait nécessairement les en séparer le plus possible, en enlevant les bases et les acides, par des distillations avec un acide ou une base fixe, et n'opérer que sur les premières portions les plus volatiles de la distillation.

PROPRIÉTÉS DE LA BENZINE.

A la température ordinaire, la benzine ou benzol, appelée aussi benzène, phène ($C^{12}H^{6}$), se présente sous forme d'un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur agréable, d'une densité = 0,85 à 15°. Refroidie fortement, elle cristallise et constitue des lames cristallisées ou des masses camphrées qui fondent à 5°.

Son point d'ébullition est entre 80 et 81° C. Elle distille sans altération.

Elle est presque insoluble dans l'eau, à laquelle elle communique cependant son odeur;

très-soluble dans l'esprit de bois, l'éther, l'alcool, les huiles essentielles, les huiles grasses; elle dissout facilement le camphre, la cire, les matières grasses, le caoutchouc, la gutta-percha et un grand nombre de résines. Parmi ces dernières, celles qu'elle ne dissout qu'en petite quantité sont la gomme laque, le copal, la résine animée et la gomme gutte. Elle ne dissout ni l'amidon, ni la gomme, ni la gélatine. Elle est très-inflammable et brûle avec une flamme brillante, très-fuligineuse. Le gaz hydrogène, en passant à travers la benzine, se charge de sa vapeur et brûle ensuite avec une flamme très-claire et très-éclairante.

Le chlore et le brome convertissent la benzine, surtout sous l'influence de la lumière solaire, en trichlorure et tribromure de benzine ($C^{12} H^6 Cl^6$ et $C^{12} H^6 Br^6$).

L'acide sulfurique concentré dissout la benzine, et si l'on chauffe légèrement le mélange, il se forme un acide copulé, l'acide sulfobenzidique ou phényl sulfureux, dont la formule est $C^{12} H^6 S^2 O^4$, et dans lequel H peut être remplacé par des métaux. Cet acide étant soluble dans l'eau, on voit que, dans la purification de la benzine brute par l'acide sulfurique, il faut éviter avec soin d'employer un excès de cet acide et de laisser la liqueur s'échauffer.

L'acide chromique aqueux n'agit guère sur la benzine et est par conséquent un bon agent de purification.

L'acide nitrique concentré convertit la benzine en nitrobenzine ou benzine nitrée.

$C^{12} H^5 N O^4$; une ébullition prolongée ou l'action d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentré, ont pour résultat la formation de la binitrobenzine ou benzine binitrée $C^{12} H^4 N^2 O^8$.

Les alcalis caustiques et le potassium sont sans action sur la benzine.

TRANSFORMATION DE LA BENZINE EN NITROBENZINE OU ESSENCE DE MIRBANE.

Lorsqu'il ne s'agit que de préparer une petite quantité de nitrobenzine, on introduit de l'acide nitrique concentré dans un ballon de verre, on chauffe légèrement et on y verse par petites portions de la benzine, en remuant chaque fois très-vivement le contenu du ballon. La combinaison se fait avec dégagement de chaleur; au commencement la nitrobenzine reste dissoute dans l'acide nitrique, qu'il est bon de maintenir toujours en léger excès; mais par le refroidissement ou en continuant l'opération, la nitrobenzine se sépare à l'état huileux et nage sur l'acide concentré.

En ajoutant de l'eau, elle se dépose; on la lave plusieurs fois avec de l'eau tiède et finalement avec un peu de solution étendue de carbonate de soude; on termine par un dernier lavage à l'eau pure. Chaque lavage se fait en agitant fortement la nitrobenzine avec l'eau et laissant déposer les gouttelettes huileuses, qui se réunissent en une couche liquide lourde au fond de l'eau. On décante alors l'eau, qui est colorée en jaune et qui possède l'odeur de la nitrobenzine, quoiqu'elle n'en puisse dissoudre que des traces. L'acide nitrique employé en excès peut servir plus tard à la préparation de l'acide carbazotique.

Pour avoir la nitrobenzine parfaitement pure, on peut la distiller soit seule, soit sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau. Lorsqu'on distille la nitrobenzine seule, la distillation doit être conduite avec quelque précaution et sans faire bouillir trop vivement; il faut en même temps éviter d'opérer sur des quantités un peu considérables.

Pour préparer la nitrobenzine en grand et industriellement, il faut avoir soin de refroidir le mélange d'acide nitrique et de benzine. On y arrive facilement au moyen de l'appareil indiqué par M. Mansfield et décrit par M. Hofmann, dans son rapport sur l'exposition universelle de Londres, article *Parfumerie*.

Il consiste en un serpentin formé d'un gros tube en verre ou en grès, bifurqué à sa partie supérieure et placé dans un réfrigérant. Sur chacune des deux branches on place un entonnoir en verre, et au-dessus les robinets de deux grands vases remplis, l'un d'acide nitrique concentré, et l'autre de benzine. On règle l'ouverture des robinets de manière à ce que les deux liquides s'écoulent en un petit filet et en proportions convenables.

Le vase et le robinet d'où s'écoule l'acide nitrique doivent être en verre ou en grès. Il est bon de maintenir toujours l'acide nitrique en léger excès.

Au lieu d'acide nitrique très-concentré, on peut aussi faire usage d'acide nitrique ordinaire du commerce, mais qui ne doit pas renfermer beaucoup d'acide hydrochlorique, en le mélangeant d'avance avec la moitié de son volume d'acide sulfurique.

L'acide nitrique et la benzine arrivant au point de jonction du tube bifurqué, les deux liquides se trouvent en contact, réagissent l'un sur l'autre avec dégagement de chaleur et production de nitrobenzine, qui se refroidit en parcourant le serpentin et est recueillie en s'écoulant à la partie inférieure.

On la lave d'abord avec de l'eau, puis avec une solution de carbonate de soude, enfin de nouveau avec de l'eau.

Au lieu d'un serpentin, on peut se servir tout simplement d'un tube droit en verre, d'une longueur suffisante, et qui est placé obliquement dans une caisse en bois remplie d'eau, dont il sort par une ouverture pratiquée près du fond et fermée par un bouchon percé d'un trou par lequel passe le tube. A la partie supérieure, le tube de verre qui dépasse le rebord supérieur du réfrigérant est d'abord un peu recourbé vers le bas et se relève ensuite en s'évasant sous forme d'entonnoir. L'acide nitrique et la benzine coulant ensemble dans l'entonnoir achèvent de se mélanger dans la partie courbée du tube, y réagissent l'une sur l'autre, et la nitrobenzine, en suivant toute la longueur du tube, s'y refroidit suffisamment pour être recueillie à sa sortie par la partie inférieure.

PROPRIÉTÉS DE LA NITROBENZINE.

La nitrobenzine est une liqueur jaunâtre à la température ordinaire, d'une densité de 1,209 à 15°, et qui, refroidie à 3°, cristallise en aiguilles. Elle bout à 213°. Sa saveur est très-sucrée et son odeur rappelle celle des amandes amères.

Lorsque la nitrobenzine est bien pure, cette odeur est très-suave, plus chaude que celle des amandes amères et rappelant un peu celle de la cannelle.

Cette odeur agréable a provoqué l'emploi de la nitrobenzine, sous le nom de mirbane ou essence de mirbane, sur une vaste échelle, dans la parfumerie et surtout pour donner aux savons de toilette une odeur offrant une grande analogie avec celle de l'essence d'amandes amères, quoique moins fine et moins suave.

Mais, par contre, la nitrobenzine a sur l'essence d'amandes amères l'avantage d'être moins altérable sous l'influence des alcalis.

La nitrobenzine est presque insoluble dans l'eau, à laquelle elle communique son odeur; elle est très-soluble dans l'alcool, l'éther, les essences. L'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés la dissolvent surtout à chaud; l'addition d'eau la précipite de nouveau de ces solutions. On peut la distiller sans altération avec ces mêmes acides étendus d'eau; mais lorsqu'on la chauffe fortement avec de l'acide sulfurique concentré, elle se colore et finit par se détruire avec dégagement d'acide sulfureux. Bouillie longtemps avec l'acide nitrique fumant, la nitrobenzine se transforme en binitrobenzine ($C^{12} H^4 N^2 O^8$). Celle-ci se forme très-rapidement si, au lieu d'acide nitrique seul, on fait usage d'un mélange de cet acide avec l'acide sulfurique. Les alcalis caustiques eux-mêmes et l'ammoniaque liquide n'attaquent guère la nitrobenzine, même à l'ébullition. Il en est de même de la chaux vive ou hydratée.

Mais les alcools en solution alcoolique réagissent énergiquement sur la nitrobenzine, en donnant naissance à de l'azoxybenzide, corps intéressant qui mérite d'être examiné de plus près, surtout puisqu'il se forme également dans les circonstances dans lesquelles l'aniline prend naissance et peut ainsi occasionner une perte d'aniline.

Lorsqu'on dissout un vol. de nitrobenzine dans 8 à 10 vol. d'alcool, et qu'on ajoute à cette solution un poids de potasse caustique fondue égal à celui de la nitrobenzine, le liquide prend une teinte brune et s'échauffe jusqu'à bouillir. On agite bien et on entretient l'ébullition

pendant quelques minutes. Par le refroidissement, il se dépose quelquefois des cristaux bruns; on décante le liquide surnageant et on distille, pour récupérer l'alcool, jusqu'à ce qu'on aperçoive 2 couches de liquide dans la cornue ; la supérieure est brune, huileuse, et se concrète, après avoir été décantée et lavée à l'eau chaude, par le refroidissement en une masse d'aiguilles brunes ; la couche inférieure est une solution aqueuse de potasse caustique, de carbonate et d'un autre sel potassique et presque insoluble dans l'alcool.

On exprime les cristaux et on les fait cristalliser dans l'alcool. On peut facilement les décolorer en faisant passer un courant de chlore dans leur solution alcoolique. Ils perdent leur teinte brune et deviennent d'un jaune de soufre. Deux parties de nitrobenzine fournissent 1 $^1/_2$ parties d'azoxybenzide.

L'azoxybenzide (C^{24} H^{10} N^2 O^2), qui, d'après M. Béchamp, doit avoir la même composition que la fuchsine, cristallise en aiguilles quadrilatères brillantes, jaunes, inodores, insipides, insolubles dans l'eau, inattaquables par les acides chlorhydrique et sulfurique étendu et par les alcalis caustiques aqueux, ainsi que par l'ammoniaque. L'azoxybenzide fond à 36° et se prend par le refroidissement en une masse radiée.

L'acide nitrique étendu ne l'attaque que faiblement, mais l'acide fumant le dissout à froid, s'échauffe, dégage des vapeurs rutilantes et donne naissance à un dérivé nitré, qui est l'*azoxybenzide nitré* (C^{24} H^5 (N O^4) N^2 O^2 — C^{24} H^9 N^3 O^7). Ce corps cristallise en petites aiguilles jaunes. Nous le mentionnons, parce que, traité par une solution alcoolique chaude de potasse caustique, il s'altère en donnant une solution d'un rouge brun foncé. En l'étendant d'eau, il se précipite une poudre rouge jaunâtre qui, exprimée et recristallisée dans l'essence de térébenthine bouillante, se dépose à l'état de poudre cristalline d'un rouge orangé. Le sulfhydrate d'ammoniaque et l'acide sulfureux convertissent l'azoxybenzide en une base, la benzidine (C^{24} H^{12} N^2). L'azoxybenzide soumis à la distillation sèche fournit d'abord de l'aniline, puis une masse butyreuse rouge renfermant de l'azobenzide.

L'*azobenzide* (C^{24} H^{10} N^2) peut être préparée en distillant simplement un mélange de nitrobenzine et d'une solution alcoolique de potasse. Vers la fin, l'azobenzide distille sous forme d'une huile rouge qui, par le refroidissement, se concrète en gros cristaux, qu'on exprime et qu'on peut faire cristalliser dans l'alcool ou l'éther ou bien soumettre à une nouvelle distillation. L'azobenzide se présente sous forme de belles paillettes d'un rouge jaunâtre, à peine solubles dans l'eau, fusibles à 65° et entrant en ébullition à 193°.

L'azobenzide traitée par l'acide nitrique concentré donne naissance à 2 dérivés nitrés, suivant que l'action de l'acide nitrique est immédiatement arrêtée ou prolongée.

Dans le premier cas, il se forme l'*azobenzide nitré* (C^{24} H^9 (N O^4) N^2 = C^{24} H^5 N^3 O^4), qui cristallise en petites aiguilles légèrement pailletées d'un jaune orangé pâle.

Dans le deuxième cas, on obtient l'*azobenzide binitré* (C^{24} H^8 (N^2 O^8 N^2) = C^{24} H^8 N^4 O^8), qui cristallise en belles aiguilles rouges.

L'azobenzide traitée par le sulfhydrate ammonique ou par l'acide sulfureux se transforme en benzidine. *La benzidine* (C^{24} H^{12} N^2) se prépare le plus facilement en traitant par le gaz sulfureux une solution alcoolique d'azobenzide ou d'azoxybenzide; il se précipite immédiatement du bisulfate de benzidine, en écailles d'un éclat argentin et qui sont presque insolubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Pour isoler la benzidine, on dissout le précipité dans l'ammoniaque bouillante, et, par le refroidissement, la base se précipite en paillettes blanches et brillantes.

La benzidine, peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, est sans odeur, mais d'une saveur âcre, alcaline et poivrée. Elle fond à 108° et bout à une température plus élevée en se décomposant en partie.

La benzidine mérite de fixer l'attention à cause de la réaction suivante, encore peu étudiée, qui présente une grande analogie avec les phénomènes observés avec l'aniline, dans sa transformation en aniléine ou fuchsine.

Lorsqu'on fait réagir le chlore sur une solution aqueuse ou alcoolique de benzidine ou d'un de ses sels (p. ex. l'hydrochlorate, qui est très-soluble dans l'eau), la solution prend quelquefois une teinte indigo fugitive, qui devient d'un brun foncé; en même temps il se précipite une grande quantité d'une poudre cristalline, couleur de cinabre, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool.

De même, lorsqu'on précipite la solution alcoolique de l'hydrochlorate de benzidine par du chlorure de platine, et qu'on chauffe un peu le précipité, qui est jaune cristallin, il se transforme très-rapidement en une poudre d'un violet très-foncé.

On voit, par ce qui précède, combien de corps intéressants et dont plusieurs constituent des produits colorés sont dérivés de la nitrobenzine d'une manière plus ou moins directe. Il nous reste à étudier la transformation la plus importante au point de vue des applications: c'est celle de la réduction de la nitrobenzine pour la transformer en aniline.

Réduction de la nitrobenzine et sa transformation en aniline.

1° Réduction de la nitrobenzine par l'hydrosulfate d'ammoniaque. — La transformation de la nitrobenzine en aniline a été découverte en 1842, par M. Zinin (*Bullet. scientif.* de Saint-Pétersbourg, x, n° 18; Erdmann, *Journ. f. prakt. Chemie*, xxvii, p. 141). M. Zinin crut avoir découvert une base nouvelle et lui donna le nom de benzidam; mais l'identité de la benzidam avec l'aniline fut presque immédiatement constatée par M. Fritsche.

On opère de la manière suivante : Une solution alcoolique de nitrobenzine, après avoir été saturée d'ammoniaque gazeuse, est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur prend une couleur foncée d'un vert sale et laisse déposer un peu de soufre; on l'abandonne alors pendant 24 heures. Il se dépose des cristaux de soufre; l'odeur de l'hydrogène sulfuré ou plutôt de l'hydrosulfate d'ammoniaque disparaît presque entièrement et est remplacée par une forte odeur ammoniacale. Si l'on distille maintenant, pour recueillir l'alcool, il se dépose une grande quantité de soufre et il devient impossible de continuer la distillation, à cause des soubresauts violents que provoque le précipité du soufre. On laisse refroidir et on enlève le soufre; en distillant de nouveau la liqueur, il se dépose une nouvelle quantité de soufre qu'on enlève à mesure qu'il se dépose. On continue ainsi jusqu'à ce que la liqueur (qu'on sature au besoin de nouveau par l'hydrogène sulfuré) laisse déposer une matière huileuse jaune, lourde, d'une odeur qui rappelle celle de la benzine. On la sépare du liquide surnageant et on la distille à part. On obtient ainsi de l'aniline presque pure. Il arrive souvent que ce liquide, après le dépôt de soufre, lorsqu'on le refroidit à zéro degrés, se prend au bout d'un certain temps en une masse composée de fines aiguilles jaunes, très solubles dans l'alcool et l'eau, et d'une saveur âcre. Si l'on abandonne le tout pendant plusieurs jours et si l'on fait ensuite bouillir, il se dépose de nouveau du soufre, et de l'aniline prend naissance.

$$\underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^{12}H^5NO^4} + 6HS = \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^7N} + 4HO + 6S$$

Au lieu de prendre une solution alcoolique de nitrobenzine et de la traiter successivement par l'ammoniaque et par l'hydrogène sulfuré, on peut aussi préparer d'avance la solution alcoolique enfermant l'hydrosulfate. A cet effet, on sature de l'alcool successivement par l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, et c'est dans la solution ainsi préparée qu'on verse la nitrobenzine, dont une partie se dissout immédiatement; la partie non dissoute et qui se dépose sous forme d'huile, disparaît peu à peu en se dissolvant dans le cours de l'opération.

Il est souvent plus avantageux, au lieu d'attendre que l'aniline se sépare sous forme huileuse dans la cornue et qu'on la sépare pour la distiller à part, de traiter la matière dans la cornue par de l'acide chlorhydrique, de manière à obtenir une réaction légèrement acide. On transforme ainsi l'aniline libre et l'ammoniaque encore restant dans la cornue, en chlor-

hydrates d'aniline et d'ammoniaque, beaucoup moins volatils que l'aniline libre. On distille pour chasser tout l'alcool; on ajoute de la potasse ou de la soude caustique en excès, qui met l'aniline en liberté, et on distille pour recueillir cette dernière. Il est nécessaire de pousser la distillation assez loin pour que le résidu de la cornue soit presque amené à siccité.

Ce procédé, très-simple en théorie, présente cependant quelques difficultés dans la pratique.

Pour éviter les dangers des soubresauts, il faudrait se servir d'une chaudière en cuivre étamée ou plombée, pouvant être chauffée à la vapeur et en opérant sous une légère pression. La réduction de la nitrobenzine se ferait facilement; mais on serait peut-être obligé de saturer une seconde fois la liqueur d'hydrogène sulfuré pour obtenir la réduction complète de toute la nitrobenzine. Il faudrait, dans tous les cas, s'assurer en ouvrant le robinet permettant aux vapeurs d'alcool et d'ammoniaque de se rendre dans le serpentin condensateur, que le produit condensé renferme encore de l'hydrosulfate d'ammoniaque, et qu'il noircit franchement un papier imprégné d'acétate de plomb.

La digestion réductrice pourrait avoir lieu à 100°. La distillation devrait être conduite à une température de 90° au commencement, qui seulement plus tard serait élevée à 100° et même 110°. En observant cette précaution et en outre en surmontant la chaudière en cuivre d'un appareil semblable à celui dont nous avons parlé en traitant de la purification de la benzine, on serait certain de ne chasser de la chaudière que l'ammoniaque, l'hydrosulfate d'ammoniaque et l'alcool.

L'aniline formant le résidu serait, après refroidissement, extraite de la chaudière et distillée dans un appareil distillatoire plus petit.

L'alcool ammoniacal condensé dans le serpentin réfrigérant, maintenu aussi froid que possible, après avoir été de nouveau saturé d'hydrogène sulfuré, servirait à la réduction d'une nouvelle quantité de nitrobenzine.

2° Réduction de la nitrobenzine par l'hydrogène naissant. — M. Hofmann a fait voir le premier qu'une solution alcoolique de nitrobenzine, additionnée d'acide chlorhydrique ou sulfurique, mise en contact avec du zinc ou du fer, se transforme en aniline.

D'après Ch. Genther, l'intervention de l'alcool n'est pas indispensable (Liebig, *Ann. de chim. et de pharm.*, CVII, p. 217). Pour préparer l'aniline, on introduit dans un vase de la nitrobenzine et du zinc, et on y ajoute graduellement de l'acide sulfurique étendu, ou même encore (à cause de la grande solubilité dans l'eau du chlorure de zinc) de l'acide chlorhydrique, de manière à entretenir un léger dégagement d'hydrogène. Peu à peu la nitrobenzine disparaît et se transforme en aniline, qui reste en dissolution à l'état de sulfate ou d'hydrochlorate. Pour l'isoler, on décante la solution aqueuse qui renferme les chlorhydrates de zinc et d'aniline, on ajoute de la soude caustique en excès, et on distille; l'aniline se dégage avec les vapeurs d'eau.

M. Béchamp (*Compte-rendu de l'Académie*, XXXIX, p. 26; *Annales de chimie et physique* (3), XLII, p. 186) recommande le premier l'emploi du fer et de l'acide acétique. Il introduit dans une cornue 1 p. de nitrobenzine, 1 1/2 de limaille de fer et 1 d'acide acétique concentré; la réaction continue même sans le secours de la chaleur extérieure, la masse s'échauffe, des vapeurs se dégagent et se condensent dans un récipient qui doit être bien refroidi. Elles consistent en aniline, acétate d'aniline et un peu de nitrobenzine non altérée. On laisse refroidir et on verse de nouveau le produit distillé dans la cornue; on chauffe et on distille une seconde fois à siccité. On sépare l'aniline de la liqueur condensée dans le récipient, en y dissolvant de la potasse caustique fondue. L'aniline se sépare alors sous forme de couche huileuse, qu'on décante et qu'on distille.

M. Béchamp représente la réaction par la formule suivante :

$$\underset{\text{Nitrobenzine}}{C^{12} H^5 NO^4} + 4\,Fe + 2\,HO = 2\,Fe^2\,O^3 + \underset{\text{Aniline}}{C^{12} H^7 N}.$$

On verra plus loin que la réaction n'est pas aussi simple.

Une modification du procédé de M. Béchamp est celui suivi par M. Drion dans le laboratoire de Gerhardt. (Gerhardt, *Traité de chimie organique*, III, p. 982.)

On introduit dans une cornue d'un demi-litre environ de capacité, 50 gr. de nitrobenzine du commerce, un égal volume d'acide acétique ordinaire et 100 gr. de limaille de fer. Au bout de quelques minutes, une vive effervescence se produit et une condensation assez abondante se fait dans le récipient, qu'il est bon de maintenir refroidi. Lorsque l'effervescence est calmée, on verse de nouveau dans la cornue les matières qui ont passé dans le récipient, et on distille jusqu'à siccité. Le récipient contient un mélange d'eau et d'aniline; les deux liquides, ayant à peu près la même densité, se superposent difficilement; mais l'addition de quelques gouttes d'éther, qui se dissolvent dans l'aniline, ramène celle-ci à la surface; on la décante et on la laisse séjourner sur du chlorure de calcium pendant quelque temps. Une seule rectification suffit pour l'obtenir pure.

Les résidus dans la cornue contiennent encore de l'aniline en grande quantité, sans doute à l'état d'acétate. Pour retirer cette aniline, on lave la cornue à l'eau acidulée par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, puis on évapore à sec au bain-marie la liqueur filtrée. Enfin on mélange ce résidu avec de la chaux vive, on introduit le mélange dans une cornue en grès ou en fer et on distille. On rectifie l'aniline ainsi obtenue.

Il est à remarquer que la préparation de l'aniline réussit infiniment mieux sur de petites quantités de nitrobenzine, que si l'on en décompose à la fois des masses considérables.

M. Noble (Liebig, *Ann. de chim. et de pharm.*, XCVIII, p. 254) a fait la remarque que, dans la réduction de la nitrobenzine par l'acide acétique et le fer, il ne se formait pas seulement de l'aniline, mais aussi de l'azobenzide (appelée aussi azobenzol).

$$C^{24} H^{10} N^{2}$$

Il s'en forme d'autant plus, qu'on a employé un plus grand excès de limaille de fer. En opérant, par exemple, avec les proportions suivantes, en poids :

1 Nitrobenzine.
1 Acide acétique.
3 Limaille de fer,

On obtient par la distillation d'abord de l'aniline, mélangée avec un peu de nitrobenzine; mais les dernières portions, formant environ le tiers de tout le produit, constituent un liquide rouge foncé qui se concrète souvent en masses cristallines et qui se compose en presque totalité d'azobenzide.

3° Réduction de la nitrobenzine par l'acétate ferreux. — L'acétate ferreux, comme l'a annoncé M. Béchamp, réagit sur la nitro-benzine pour la convertir en aniline, tandis que les sulfate, chlorure et oxalate ferreux sont sans action. La réaction est représentée par la formule :

$$C^{12} H^{5} NO^{4} + 12 Fe O + 2 HO + A = 6 Fe^{2} O^{3} + C^{12} H^{7} N + A.$$

On introduit dans une cornue 1 p. de nitrobenzine et une solution aqueuse d'acétate ferreux, renfermant 3 p. de fer; on chauffe au bain-marie pendant plusieurs heures, puis on filtre le contenu de la cornue, après l'avoir délayé avec de l'eau, s'il était devenu trop pâteux. On lave le résidu sur le filtre avec de l'eau bouillante (il consiste principalement en hydrate de peroxyde de fer), et on distille toutes les liqueurs filtrées réunies. Le liquide condensé est formé d'eau, d'acide acétique et d'acétate d'aniline. On y ajoute de l'acide sulfurique concentré (4/10 en poids de la nitrobenzine), qui forme du sulfate d'aniline, et on distille pour recueillir l'acide acétique, ou bien l'on évapore presque jusqu'à siccité dans une capsule et au bain-marie. On peut purifier le sulfate d'aniline par cristallisation dans l'alcool, ou bien l'on

ajoute de la potasse caustique, qui met l'aniline en liberté, et l'on distille enfin cette dernière, soit seule, soit en présence de la potasse caustique. Ce procédé a été reconnu peu avantageux et est généralement abandonné.

4° Réduction de la nitrobenzine par l'arsénite de potasse ou de soude. — Le procédé est dû à M. Woehler (*Ann. de chim. et pharm.*, c. 11, p. 127). On fait digérer la nitrobenzine avec une solution d'acide arsénieux dans une lessive de soude caustique forte, ou bien l'on introduit cette solution dans une cornue tubulée, on la porte à l'ébullition et on y fait couler goutte à goutte la nitrobenzine.

Dans ces circonstances, cette dernière est transformée en aniline qui distille et qu'on n'a qu'à saturer par une solution alcoolique d'acide oxalique pour obtenir de l'oxalate d'aniline parfaitement pur.

M. Schlagdenhausen a encore constaté (*Journ. de pharm.* (3), xxxiv, p. 175) qu'en chauffant de la nitro-benzine en solution alcoolique avec du sulfure de carbone dans un tube scellé à 160°, il se formait de l'aniline.

Propriété de l'aniline (Gerhardt, *Chimie organ.*, III, p. 81).

L'aniline est un liquide incolore, très-astringent, d'une odeur aromatique, d'une saveur âcre et brûlante. Elle est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité = 1, 028 ; un froid de — 20° ne la congèle pas. Elle bout à 182° et distille sans altération. Elle dissout à chaud le soufre et le phosphore.

C'est une base assez puissante, qui se combine avec les acides en formant des sels généralement solubles.

Elle décompose les sels ferriques et ferreux, les sels de zinc et d'alumine en en précipitant les oxydes métalliques. Elle précipite en outre les solutions de chlorures de mercure, de platine, d'or, de palladium; elle ne précipite pas les solutions de nitrates d'argent et de mercure.

L'aniline s'oxyde facilement. Elle jaunit à l'eau et finit par se résinifier.

Lorsqu'on fait réagir le chlore sur l'aniline dissoute dans l'acide chlorhydrique, le liquide se colore en violet; en continuant le courant de chlore, la liqueur se trouble et laisse déposer une masse brune et résinoïde. En soumettant le tout à la distillation, il passe des vapeurs de trichloraniline, mélangée d'acide trichlorophénique.

La solution des hypochlorites alcalins (chlorure de chaux) se colore par l'aniline en bleu violacé ; cette couleur est fugace et passe rapidement au rouge pâle, surtout au contact des acides.

Un mélange d'acide hydrochlorique et de chlorate de potasse transforme finalement l'aniline en chloranile $C^{12} Cl^4 O^4$; mais il se forme dans cette réaction des corps intermédiaires colorés.

Si l'on ajoute, d'après Fritsche (*Journ. f. prakt. Chemie,* xxviii, p. 202), à une solution d'un sel d'aniline mélangée de son volume d'alcool, la solution de chlorate de potasse dans l'acide chlorhydrique, en en évitant un excès, il se dépose au bout d'un certain temps un précipité floconneux d'un beau bleu d'indigo. Ce précipité, filtré et lavé à l'alcool, se contracte fortement et la couleur bleue passe, à mesure que la réaction acide disparaît, au vert foncé.

Le liquide filtré possède une couleur rouge brunâtre et donne, par l'ébullition et par l'addition de nouvelles quantités d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, une liqueur jaune d'où se déposent des paillettes cristallisées de chloranile.

Une solution aqueuse d'acide chromique produit dans les solutions d'aniline un précipité coloré en vert, bleu ou noir, suivant la concentration des liqueurs.

Lorsqu'on mélange sur une soucoupe en porcelaine une petite quantité d'un sel d'aniline avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, et qu'on y fait tomber ensuite une goutte de solution de bichromate de potasse, on voit apparaître au bout de quelques minutes une belle couleur bleue, qui disparaît bientôt après.

L'acide nitrique étendu se combine à l'aniline sans l'altérer de suite ; au bout de quelque temps le nitrate d'aniline peut cristalliser sous forme d'aiguilles concentriques. L'eau-mère est colorée en rouge et les parois de la capsule se recouvrent d'une belle efflorescence bleue.

Mais lorsqu'on verse quelques gouttes d'acide nitrique concentré et fumant sur l'aniline, celle-ci se colore immédiatement en bleu foncé; en chauffant, la teinte bleue passe rapidement en jaune, une réaction très-vive se manifeste et il se forme de l'acide picrique ou trinitrophénisique.

Le potassium se dissout dans l'aniline avec dégagement d'hydrogène, tandis que le tout se prend en une bouillie violette.

Les autres réactions de l'aniline, caractérisées par la formation de substances colorées, seront relatées en décrivant les procédés de préparation de l'aniline, de la fuchsine, de l'ozoléine, etc.

Mais avant d'aborder cette étude, il est nécessaire d'examiner également les dérivés de la binitrobenzine ou benzine binitrée ($C^{12} H^4 N^2 O^8$), dont nous avons déjà parlé plus haut. (*Moniteur scientifique*, II, p. 831.)

Propriétés de la binitrobenzine.

Ce corps se forme avec la plus grande facilité, en versant goutte à goute de la benzine ou de la nitrobenzine dans un mélange de parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, tant que les liquides se mélangent. Si l'on maintient ce mélange en ébullition pendant quelques minutes, il se prend par le refroidissement en une bouillie épaisse de binitrobenzine, qu'on purifie aisément par des lavages à l'eau. Une seule cristallisation dans l'alcool fournit ce corps en longs prismes brillants, qui fondent au-dessus de 100° et cristallisent de nouveau par le refroidissement en masse radiée. La binitrobenzine est très-soluble dans l'acool chaud.

Lorsqu'on plonge dans une solution alcoolique froide de binitrobenzine une lame de zinc bien décapée, et qu'on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique concentré, on observe que le dégagement d'hydrogène qui se manifeste dans les premiers instants cesse bientôt ; en même temps le liquide prend graduellement une teinte rouge cramoisi. (Church et Perkin, *Chem., Soc. Quart. Journ.*, IX, 1.) La réaction étant complète, on enlève l'excédant de zinc et on sature la liqueur par un alcali. Il se précipite de l'oxyde de zinc, coloré en pourpre foncé. On le recueille sur un filtre et on le lave à l'alcool. En distillant le liquide alcoolique qui est très-coloré, lavant le résidu à l'eau froide, redissolvant dans l'alcool et évaporant de nouveau à siccité au bain-marie, on obtient la nouvelle matière à l'état pur.

Les auteurs lui ont donné le nom de nitrosophényline, dont la formule est $C^{12} H^6 N^2 O^2$. Cette substance ainsi obtenue est noire, brillante, cassante ; chauffée, elle fond et se décompose de suite ; elle est presque insoluble dans l'eau, à peine soluble dans la benzine, facilement soluble dans les acides et dans l'alcool. L'acide nitrique bouillant l'altère et forme une solution jaune.

Une solution alcoolique ne contenant que 0,2 0/0 de nitrosophényline est tellement colorée, qu'à la lumière réfléchie elle paraît opaque et d'un rouge orange.

L'acide hydrochlorique concentré et les acides sulfurique et nitrique étendus dissolvent la nitrosophényline avec une magnifique teinte rouge cramoisie ; les alcalis l'en précipitent de nouveau sans altération, du moins si l'action n'est pas trop prolongée.

L'acide sulfurique fumant donne une solution brune. Si l'on prolonge trop l'action de l'hydrogène naissant dans la préparation de la nitrosophényline, elle s'altère en donnant naissance à une substance incolore non oxygénée; en chauffant cette matière avec de la chaux sodée, elle se décompose et tout son azote se dégage à l'état d'ammoniaque et d'aniline. Les composés homologues de la binitrobenzine, le binitrotuol, le binitroxylol, le binitrocumol, se comportent d'une manière semblable.

Il en est de même de la binitronaphtaline, qui donne naissance à la nitrosonaphtyline.

La binitrobenzine traitée par une solution alcoolique d'hydrosulfate d'ammoniaque se convertit d'abord en nitraniline, $C^{12} H^6 (NO^4) N = C^{12} H^6 N^2 O^4$, c'est-à-dire en aniline dont l'équivalent d'hydrogène est remplacé par l'équivalent de vapeur nitreuse. La nitraniline cristallise en aiguilles jaunes, qui colorent l'épiderme comme le fait l'acide picrique.

Mais il existe encore un composé de l'aniline, qui provient de la substitution des 2 équivalents de vapeurs nitreuses à 2 équivalents d'hydrogène de l'aniline : c'est la dinitraniline, $C^{12} H^5 (2 NO^4) N = C^{12} H^5 N^3 O^8$.

Jusqu'ici ce corps n'a été obtenu que par une voie détournée ; mais il est probable qu'on trouvera une méthode plus directe que celle indiquée par M. Gottlieb (*Ann. de chim. et pharm.* LXXXV, 17), et qui est la suivante :

On mélange de l'aniline avec de l'acide citraconique anhydre (produit de la distillation sèche de l'acide citrique) ; le mélange s'échauffe rapidement, et si on le maintient encore pendant quelque temps au bain-marie, il se prend en une masse de cristaux, qui sont la citraconanile, $C^{10} H^4 (C^{12} H^5) NO^4 = C^{22} H^9 NO^4$.

Le composé, introduit peu à peu dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés qu'on maintient froid au moyen de glace dont on entoure le vase, se transforme en citracondinitranile, $C^{22} H^7 (N^2 O^8) NO^4 = C^{22} H^7 N^3 O^{12}$.

On n'a qu'à verser le mélange dans de l'eau glacée, pour que ce corps se dépose. Après l'avoir lavé à l'eau, ce corps dissous dans l'alcool bouillant cristallise par le refroidissement en aiguilles jaunes.

Enfin la citracondinitranile se transforme en citraconate de soude, soluble dans l'eau et en dinitranile, peu soluble dans l'eau froide, qui se précipite en une poudre jaune cristalline.

Ces deux dérivés de l'aniline, la nitraniline et la dinitraniline, produisent par l'action prolongée de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniaque 2 bases, qui sont l'azophénylamine et la nitrazophénylamine, $C^{12} H^7 (NO^4) N^2$:

$$\underset{\text{Nitraline}}{C^{12} H^6 N^2 O^4} + 6 HS = \underset{\text{Azophénylamine}}{C^{12} H^8 N^2} + 4 HO + 6 S$$

$$\underset{\text{Dinitraniline}}{C^{12} H^5 N^3 O^8} + 6 HS = \underset{\text{Nitrazophénylamine}}{C^{12} H^7 N^3 O^4} + 4 HO + 6 S.$$

La nitrazophénylamine mérite particulièrement de fixer l'attention, comme offrant une grande ressemblance avec les dérivés colorés de l'aniline.

On la prépare de la manière suivante : On fait bouillir pendant 2 heures (Gerhardt, *Chim. org.*, III, p. 105) la dinitraniline avec un grand excès de sulfhydrate d'ammoniaque. La liqueur se colore en rouge foncé et les aiguilles jaunes de dinitraniline sont peu à peu remplacées par un tissu de fines aiguilles rouge foncé, dont la quantité augmente par le refroidissement du mélange lorsque la réaction est terminée. On transforme cette base en oxalate ou en chlorhydrate qu'on fait cristalliser ; ces acides ne dissolvent pas le soufre précipité et laissent intacts, pour la majeure partie, un produit secondaire cristallisé d'une couleur vert sale. La solution concentrée de chlorhydrate de nitrazophénylamine, précipitée à l'ébullition par l'ammoniaque, fournit la nitrazophénylamine sous forme de poudre mate, couleur brique ou de paillettes oranges et brillantes. Pour l'obtenir tout à fait pure, on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

La nitrazophénylamine cristallise en aiguilles fines et longues, réunies par groupes, d'un rouge clair à l'état sec et d'un reflet doré dans un certain sens. L'eau, l'alcool, l'éther, la dissolvent assez aisément ; les solutions concentrées sont colorées en rouge foncé. Elle fond à une température élevée et se volatilise en grande partie, et en apparence sans altération, en donnant un sublimé lenugineux. Chauffée brusquement, elle explosionne légèrement, en laissant un résidu charbonneux.

Les sels de nitrazophénylamine, qu'il faut toujours faire cristalliser en présence d'un excès d'acide, puisque l'eau et l'alcool décomposent les sels neutres, en mettant la base en liberté, sont de très-beaux composés, caractérisés par un dichroïsme qui donne aux cristaux des reflets oranges, bruns, verts et bleus.

La fuchsine, préparée d'après le procédé de MM. Renard et Franc, par le chlorure d'étain, paraît être l'hydrochlorate d'une base, présentant pour ses propriétés une très-grande ressemblance avec la nitrazophénylamine. Ses sels cristallisés ont également des reflets brunâtres et sont décomposés par l'eau et l'alcool, du moins en partie, la solution se colorant en rouge. En saturant maintenant par l'ammoniaque un sel de fuchsine, il se précipite des flocons rouge carmin, peu solubles dans l'eau, mais facilement solubles dans l'alcool.

M. Guignet (Dengler, *Polyt. Journ.*, CLVI, p. 150) a émis l'opinion que la fuchsine, qui doit être une base non oxygénée, puisqu'on peut la préparer par l'action du chlorure stannique anhydre, Cl^2 Sn, sur de l'aniline anhydre, C^{12} H^7 N, deux corps qui ne contiennent pas d'oxygène, pourrait bien être la chlorazophénylamine, C^{12} H^7 Cl N^2, corps correspondant à la nitrazophénylamine, C^{12} H^7 (NO^4) N^2, et derivés tous les deux de l'azophénylamine, C^{12} H^8 N^2; seulement, dans le premier, 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par du chlore, tandis que dans le second, 1 équivalent de vapeur nitreuse se serait substitué à l'hydrogène.

Nous ne pouvons partager cette opinion de M. Guignet, par la simple raison que l'aniline ne contient qu'un équivalent d'azote, tandis que l'azophénylamine et ses dérivés en renferment deux équivalents. Or, aucune des réactions pouvant donner naissance à la fuchsine n'explique d'où proviendrait cet équivalent d'azote qui se serait ajouté à l'aniline. En outre, la circonstance que ces composés renferment, outre le chlore et la vapeur nitreuse, le même, nombre d'équivalents d'hydrogène que d'aniline, empêche aussi de les faire dériver directement de cette dernière. Il faudrait admettre que, dans la réaction, 2 équivalents d'aniline se combinent pour former une molécule composée, qui ensuite se dédoublerait de nouveau, sous l'influence des réactifs employés pour préparer la fuchsine.

Si nous retranchons de la formule doublée de l'aniline : $= C^{24}$ H^{14} N^2, celle de l'azophénylamine, $= C^{12}$ H^8 N^2, on trouve :

$$C^{24}\ H^{14}\ N^2 - C^{12}\ H^8\ N^2 = C^{12}\ H^6.$$

Or, C^{12} H^6 est la formule de la benzine. Il faudrait donc démontrer que, dans ces réactions, de la benzine ou des dérivés directs de la benzine, comme par exemple le trichlorure de benzine et la benzine chlorée, prennent naissance, ce qui jusqu'ici n'a point encore été constaté.

Examinons maintenant les procédés de préparation de la fuchsine, aniléine, ozoléine, etc.

PRÉPARATION DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES AU MOYEN DE L'ANILINE

Nous allons examiner successivement les divers procédés publiés sur la préparation de matières colorantes au moyen de l'aniline et sur la manière de les appliquer sur les tissus ou fils ; et, après les avoir fait connaître, nous chercherons à les classer en quelques catégories distinctes, en nous basant sur les réactions d'après lesquelles ces matières colorantes auront pu se former, ainsi que sur les caractères distincts qu'elles pourront offrir.

Procédé de Perkin. Préparation de violet d'aniline.

(Nitrophenyl de M. Perkin. Ce qui est un nom très-mal choisi.)

C'est à M. H.-W. Perkin que sont dues les premières applications industrielles de produits colorés de l'aniline. Elles datent de l'année 1856, parce que c'est le 26 août 1856 qu'il prit une

provisional protection, et que la spécification de la patente fut scellée en Angleterre le 2 février 1857. — Son procédé est le suivant :

On prend une solution froide de sulfate d'aniline, ou de toluïdine, ou de xylidine, ou de cumidine, ou un mélange de ces solutions (en d'autres termes de l'aniline brute, telle qu'elle est retirée directement du goudron de houille d'après le procédé de M. Hofmann), et une quantité suffisante d'une solution froide de bichromate de potasse, contenant assez de base pour convertir l'acide sulfurique renfermé dans les solutions ci-dessus mentionnées en un sulfate neutre. On mélange ces solutions et on les abandonne à elles-mêmes pendant 10 à 12 heures. On obtient ainsi un dépôt abondant d'une poudre noire et une solution d'un sulfate neutre.

On filtre, on lave le dépôt à l'eau jusqu'à ce qu'il soit débarrassé du sulfate neutre, et l'on sèche la substance ainsi obtenue à 100° C.

La substance sèche est ensuite mise en digestion à plusieurs reprises avec un liquide, comme, par exemple, le naphte (ou essence, benzine commerciale) du goudron de houille, capable de dissoudre une substance brune, goudronneuse ou résineuse, qui salit la matière colorante renfermée dans le dépôt.

Le résidu insoluble dans le naphte est de nouveau séché et mis en digestion avec de l'esprit de bois, de l'alcool, ou tout autre liquide capable de dissoudre la matière colorante.

On filtre ou on décante les solutions limpides, et, après les avoir introduites dans un alambic, on distille à une température convenable pour recueillir de nouveau l'esprit de bois ou l'alcool.

Le résidu de la distillation est le violet d'aniline ou l'aniléine.

Pour teindre avec l'aniléine, M. Perkin donne les indications suivantes :

Pour produire la teinture de la couleur lilas ou pourpre, on ajoute une solution assez forte de la matière colorante, solution alcoolique de préférence à toute autre, à une solution diluée bouillante d'acides tartrique et oxalique, et on passe avec une complète immersion l'étoffe de soie, de coton, etc., dans ce mélange refroidi

Dans la teinture de la laine, il est bon de faire bouillir la solution ci-dessus décrite avec du sulfate de fer, puis la rincer à l'eau et la laver après à l'eau de savon. On obtient des nuances lilas ou pourpre.

La belle découverte de M. Perkin fut rendue publique par une leçon faite par M. Calvert, de Manchester, à la *Society of arts* de Londres, et insérée dans la *Revue universelle des mines et des arts appliqués à l'industrie* (1858, t. III, p. 141, et dans Dingler, *Polyt. journ.*, 1858, t. CXLIX, p. 135).

Dans ce dernier recueil, on trouve que M. Calvert a fait suivre le compte-rendu du procédé de M. Perkin de la notice suivante :

« M. Charles Lowe et moi, nous avons été assez heureux de préparer récemment, au moyen « de substances extraites du goudron de houille, des matières colorantes possédant un pouvoir « tinctorial extraordinaire, et donnant des couleurs solides qui sont presque aussi belles que « le rose de carthame et le rouge carmin de cochenille. La valeur industrielle de ces substan- « ces est encore rehaussée par la circonstance qu'elles sont capables de produire sur une « toile de coton mordancée en vue d'une teinture en garance les mêmes couleurs avec leurs « différentes nuances que fournirait la garance, c'est-à-dire le violet, le pourpre, le brun-cho- « colat, le rose et le rouge.

« La seule raison qui nous a empêché d'introduire dans le commerce cette matière colo- « rante rouge, tout à fait inodore, que nous avons obtenue, c'est que son prix est encore trop « élevé en comparaison de celui de la garance, si riche en matière tinctoriale.

« Mais nous continuons nos expériences dans l'espoir de remplacer par notre produit le « carthame et la cochenille, dont le prix est assez élevé.

« J'ajouterai que notre rose, analogue au rose de carthame, résiste au savon et à la lumière « ce que ne fait pas ce dernier. »

Les espérances que cette notice intéressante de M. Calvert ont pu faire concevoir aux teinturiers et aux fabricants de toiles peintes n'ont point été réalisées jusqu'à ce jour, car, autant que je sache, M. Calvert n'a pas publié les résultats de la suite de ses expériences. Il est possible que MM. Lowe et Calvert, en essayant l'action de différents réactifs sur l'aniline, ou en modifiant les procédés de préparation de M. Perkin, soient parvenus à obtenir une espèce de rouge d'aniline ; mais ils n'ont probablement pas réussi à le préparer d'une manière assez constante ou à des prix abordables. Cette découverte industrielle si importante a été réservée à des chimistes et manufacturiers français.

Procédé de MM. Franc et Renard. Préparation de la fuchsine.

Dans les premiers mois de l'année 1859, M. Verguin, chimiste de la maison Raffart, à Lyon, en expérimentant l'aniline, découvrit un procédé pour transformer cette substance en une magnifique matière colorante rouge pourpre. Il céda le procédé à MM. Franc et Renard, qui le firent breveter en France le 8 avril 1859, et donnèrent à la matière colorante le nom de *fuchsine*. (*Bulletin de la Soc. industr. de Mulhouse*, mars 1860, p. 171.)

Le mode de préparation est le suivant :

Pour obtenir la fuchsine (appelée ainsi à cause de sa ressemblance avec la couleur de la fleur de fuchsia), on chauffe à l'ébullition un mélange de 10 parties d'aniline avec 6 à 7 p. de bichlorure d'étain anhydre, et on maintient l'ébullition pendant 15 à 20 minutes.

Le mélange jaunit d'abord, se fonce, devient rougeâtre, puis enfin il finit par devenir d'un beau rouge lorsqu'on le regarde en couches minces; mais en masse il paraît noir.

A ce moment, on verse la matière pendant qu'elle est encore liquide dans de l'eau, et on porte le tout à l'ébullition ; on retire du feu, on laisse reposer un instant pour que les matières insolubles se déposent, puis on filtre chaud, on épuise le résidu par de nouvelles ébullitions avec de l'eau.

La liqueur filtrée contient la matière colorante en dissolution. Pour la séparer, on met à profit la propriété qu'elle a d'être insoluble dans les dissolutions salines, en ajoutant à cette liqueur des sels solubles à l'état solide, par exemple le chlorure de sodium, les tartrates neutres de potasse ou de soude, etc. ; le sel se dissout, et la matière colorante se dépose à l'état solide : on la sépare par décantation ou filtration.

Pour employer la fuchsine, on la fait dissoudre dans l'eau et l'on teint avec ce bain, sans mordants, ou en employant les mordants ordinaires de la teinture, acides ou salins, à l'exception toutefois des acides minéraux, qui altèrent la couleur.

On obtient également une couleur rouge en faisant réagir d'autres chlorures métallique anhydres sur l'aniline, entre autres le bichlorure de mercure, le perchlorure de fer, le protochlorure de cuivre.

Plus tard, le 1er octobre 1859, MM. Franc et Renard ajoutèrent à ces trois chlorures anhydres l'hydrate de bichlorure d'étain, comme étant également capable de transformer l'aniline en fuchsine.

Par une deuxième addition au brevet (le 19 novembre 1859, c'est-à-dire postérieurement à la découverte de l'azaléine par M. Gerber-Keller, qui fut brevetée le 29 octobre 1859, et dont nous parlerons plus loin), cette liste d'agents colorigènes de l'aniline fut augmentée des sulfates stanneux et stanniques, mercureux et mercuriques, des nitrates mercureux, mercurique et argentique, du chlorure titanique, du fluorure mercurique, des bromures stannique et mercurique, et de l'iodure stannique.

Une troisième addition, du 26 novembre 1859, y ajouta les nitrates ferrique et uranique, le chlorure uranique, les chlorate, bromate et iodate mercuriques.

Une quatrième addition, du 17 décembre de la même année, y ajouta encore le sesquichlorure de carbone et l'iodoforme.

Enfin il existe encore une cinquième addition du 14 février 1860, dont nous ne connaissons pas la teneur, mais qui indique peut-être l'iode, l'acide arsénique, l'acide nitrique.

Nous devons citer ici un beau mémoire du célèbre chimiste M. Hofmann, qui, par ses nombreux et importants travaux sur l'aniline, en a fait un des corps les plus importants de la chimie organique.

Ce mémoire, quoique purement théorique, a cependant une connexion très-intime avec notre sujet.

Il fut présenté, le 20 septembre 1858, à l'Académie des sciences (*Compt.-rendus de l'Acad.*, t. XLVII, p. 492), et porte le titre : *Recherches pour servir à l'histoire des bases organiques*, par A.-W. Hofmann (suite).

IV. Action du bichlorure de carbone sur l'aniline.

On y lit :

A la température ordinaire, l'aniline et le bichlorure de carbone ne réagissent pas l'un sur l'autre; à la température de l'eau bouillante, le mélange commence à se changer, mais, même après une digestion de quelques jours, la réaction est loin d'être achevée. Cependant, en soumettant un mélange de 1 partie de bichlorure de carbone et de 3 parties d'aniline, les deux corps à l'état anhydre, pendant à peu près trente heures, à la température de 170 à 180° (c'est-à-dire au point d'ébullition de l'aniline), le liquide se trouve transformé en une masse noirâtre, ou molle et visqueuse, ou dure et cassante, selon le temps et la température.

Cette masse noirâtre, adhérant avec beaucoup de persistance aux tubes dans lesquels la réaction s'est effectuée, est un mélange de plusieurs corps.

En épuisant par l'eau, on en dissout une partie, une autre restant insoluble à l'état d'une résine plus ou moins solide.

La solution aqueuse fournit par la potasse un précipité huileux renfermant une proportion très-considérable d'aniline non changée. En faisant bouillir dans une cornue ce précipité avec de la potasse diluée, l'aniline passe à la distillation, tandis qu'il reste une huile visqueuse se solidifiant peu à peu avec une structure cristalline.

Des lavages par l'alcool froid et une ou deux cristallisations dans l'alcool bouillant rendent le corps parfaitement blanc et pur, une substance très-soluble, d'un *cramoisi magnifique* restant en dissolution.

La portion de la masse noirâtre qui restait insoluble dans l'eau se dissout très-facilement dans l'acide chlorhydrique; elle est précipitée de nouveau de cette solution par les alcalis à l'état de poudre amorphe d'un rouge sale, *soluble dans l'alcool qu'il colore d'un riche cramoisi*. La plus grande partie de cette substance est la même matière colorante qui accompagne le corps gras cristallin. De l'autre côté, des quantités considérables de la substance cristalline se trouvent quelquefois dans le produit insoluble dans l'eau.

La grande ressemblance entre l'expérience de M. Hofmann et le procédé de MM. Franc et Renard est tout à fait évidente. Si, comme cela résulte de la quatrième addition au brevet, la fuchsine peut être préparée en faisant réagir à l'ébullition du sesquichlorure de carbone sur l'aniline, il est tout à fait certain que M. Hofmann avait en main la fuchsine et que celle-ci est identique avec la substance soluble d'un cramoisi magnifique : car la réaction entre le sesquichlorure de carbone et l'aniline doit être également identique avec celle observée par M. Hofmann, déjà en 1858, entre le bichlorure de carbone et l'aniline.

Du reste, les circonstances de préparation sont tout à fait semblables, et, dans l'expérience du célèbre chimiste anglais, on n'a qu'à remplacer le bichlorure de carbone par le bichlorure d'étain pour avoir le procédé Verguin, du moins dans sa partie la plus essentielle.

Nous nous hâterons cependant d'ajouter que, si M. Hofmann a été le premier qui ait obtenu la fuchsine comme produit secondaire d'une de ses expériences théoriques, par contre, M. Verguin a le mérite incontestable d'avoir modifié le procédé de M. Hofmann, de manière à le transformer en un procédé véritablement industriel pour la préparation de cette belle et riche matière colorante.

Procédé de M. Gerber-Keller. Préparation de l'azaléine.

Le 29 octobre 1859, M. Gerber-Keller fit breveter la préparation d'une matière colorante rouge, nommée azaléine, au moyen de l'aniline, qu'il traite sous l'influence de la chaleur et dans des proportions convenables par différents sels, qui sont formés par les oxacides de l'azote, du soufre, du chlore, du brôme et de l'iode avec les oxydes métalliques.

Nous compléterons cette description du procédé, un peu trop concise et par conséquent obscure, par ce qui est connu sur la préparation de l'azaléine.

Les sels employés de préférence par l'auteur sont les nitrates mercureux et mercurique.

On introduit l'aniline dans un ballon et on la chauffe à environ 150°; il faut éviter d'arriver à l'ébullition, puisque la réaction deviendrait trop tumultueuse, et il y aurait par suite surexydation, destruction de la matière colorante rouge et formation de divers produits parmi lesquels peut se trouver l'acide nitropicrique ou carbazotique.

On projette peu à peu dans l'aniline du nitrate de mercure en poudre; à chaque introduction du sel se manifeste une espèce d'ébullition, suite de la réaction. Du mercure métallique se dépose au fond du vase, et le liquide acquiert graduellement une teinte rouge cramoisie de plus en plus foncée. On laisse alors refroidir le tout après avoir décanté; on purifie la matière colorante, lavée avec un peu d'eau et séchée, par des lavages avec la benzine commerciale ou d'autres hydrogènes carbonés analogues, pour la débarrasser d'une certaine quantité de matières goudronneuses; on la dissout ensuite dans l'alcool ou l'esprit de bois, on la reprécipite par l'eau, etc., jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment pure.

Une purification absolue n'est pas nécessaire pour la teinture et l'impression.

L'azaléine est soluble dans l'eau, mais beaucoup moins que dans l'alcool.

Pour teindre la laine et la soie, on se sert de préférence de solutions alcoolisées; pour imprimer sur coton, on épaissit à la gomme une solution alcoolique d'azaléine suffisamment étendue d'eau pour éviter la précipitation de la gomme.

Cette matière colorante est très-riche et très-belle.

Nous avons appris récemment que le procédé employé par M. Gerber-Keller et qui paraît le plus avantageux est le suivant :

On met dans une capsule ou dans tout autre vase non attaquable 10 parties d'aniline; on chauffe au bain-marie à 100° et on ajoute peu à peu 7 parties de nitrate mercurique (deutonitrate de mercure) sec et en poudre. On maintient la température de 100° pendant 8 à 9 heures. Au bout de ce temps la masse est devenue d'un rouge violacé magnifique.

Par le refroidissement elle se prend en pâte épaisse. La majeure partie du mercure réduit se retrouve au fond du vase. Pour employer l'azaléine ainsi produite à la teinture et à l'impression, il suffit alors de traiter la masse par l'eau bouillante, par un mélange d'eau et d'alcool, par l'acide acétique ou par tout autre dissolvant. Pendant toute la durée de l'opération on n'observe aucun dégagement de gaz.

L'avantage de cette manière d'opérer réside sans doute dans l'application d'une chaleur plus modérée que celle de 150° que nous avions indiquée, et qui paraît provoquer la formation des matières goudronneuses. Il en résulterait que, tandis que la température de l'ébullition de l'aniline, 182° et même celle de 200°, est indispensable pour la préparation de la fuchsine, au moyen de l'aniline et des chlorures anhydres d'étain, de mercure, de fer et de cuivre, ou du deutochlorure d'étain hydraté, qu'il faut au contraire éviter soigneusement cette température élevée, et opérer à une douce chaleur lorsqu'il s'agit de préparer le rouge d'aniline au moyen de sels oxydants qui abandonnent facilement leur oxygène.

M. Albert Schlumberger, dans un paquet cacheté déposé le 23 octobre 1859 à la Société industrielle de Mulhouse (*Bulletin de la Soc. industr.*, mars 1860, p. 170), décrit en ces termes la transformation de l'aniline en matière colorante rouge au moyen du nitrate mercureux :

« Je me suis appliqué à trouver un procédé plus facile et plus avantageux que celui de

MM. Franc et Renard pour produire cette riche matière rose dérivée des huiles de goudron ; et pour cela, après avoir essayé toute sorte d'oxydants, j'ai trouvé que rien ne va mieux que le nitrate neutre de mercure.

A cet effet, je fais un mélange de :

100 parties aniline anhydre ;

60 parties nitrate neutre de mercure ($Hg^2O, N^2O^5 + 2 H^2O$) ;

puis je porte le mélange à l'ébullition dans un matras en verre préalablement bien sec. Peu à peu la masse change de couleur, devient brune, et il arrive un moment où le tout se transforme en un liquide d'un beau rouge. L'opération est terminée, et l'on retire du feu lorsqu'on perçoit que la matière en ébullition se boursouffle et qu'il commence à s'en dégager quelques vapeurs jaunâtres.

«On jette ensuite la matière obtenue dans deux à trois fois son volume d'eau bouillante pour faire un premier lavage; on décante cette première eau, qui contient une eau salie par les huiles qui ne se sont pas complétement métamorphosées en rouge; puis on reprend toute la masse résineuse par de l'eau, et l'on fait bouillir.

« Alors toute la beauté de la couleur se développe dans le bain qui en résulte, et, après une ébullition suffisante pour cette extraction, on reprend encore le résidu par une masse d'eau égale à la précédente, et l'on fait la troisième décoction qui peut servir comme la seconde.

« Après ces opérations, il ne reste plus rien dans les résidus qu'une couleur brune violacée impropre jusqu'à présent à la teinture.

«L'avantage qu'on trouve à employer le nitrate de mercure consiste en ce que cet oxydant, en se réduisant, laisse au fond des vases qui servent à la préparation de la fuchsine un culot de mercure métallique équivalant à la quantité du sel employé, de manière qu'en le recueillant on peut le faire servir indéfiniment, en le transformant en nitrate après chaque opération.

«Le nitrate d'argent peut aussi, en se réduisant comme le sel de mercure, transformer l'aniline en fuchsine. — Le procédé est d'une réussite si régulière, que l'on peut confier l'opération à l'homme le moins exercé dans ce genre de préparations.

«Je cite encore comme bon oxydant (? E. K.) de l'aniline le bichlorure de mercure mélangé d'amalgame d'étain; il se forme du chlorure d'étain anhydre qui, en naissant, transforme l'aniline en fuchsine. »

Procédé de MM. Girard et Delaire pour la préparation de la matière colorante rouge.

Ce procédé repose sur l'emploi de l'acide arsénique et a été breveté en mai 1860.

On introduit dans un appareil distillatoire { 12 p. acide arsénique sec. / 12 p. d'eau. }

Lorsque l'hydratation de l'acide arsénique est complète, on ajoute 10 parties d'aniline ; on agite de manière à mélanger parfaitement. La masse devient homogène, pâteuse, presque solide. (Par suite de la formation d'arséniate d'aniline. E. K.)

On chauffe alors à un feu très-doux, de manière à élever la température graduellement.

La masse devient liquide ; il distille de l'eau et seulement une très-petite quantité d'aniline, quand l'opération est bien conduite. Dès 120° une grande partie de l'aniline est transformée en matière colorante ; il faut avoir soin de maintenir quelque temps la température à ce point. On continue ensuite à chauffer, en ayant soin toutefois de ne jamais dépasser 160°.

La durée d'une opération est de quatre à cinq heures.

On obtient ainsi une masse parfaitement homogène, fluide au-dessus de 100°. Par le refroidissement, cette matière se solidifie et présente alors l'aspect d'une substance dure, cassante, possédant les reflets du bronze florentin.

Cette matière est très-soluble dans l'eau, à laquelle elle communique une teinte d'un rouge pur sans mélange de violet et d'une intensité si grande que les dissolutions bouillantes et concentrées paraissent noires.

On peut teindre directement avec cette matière, sans inconvénient, car les tissus ne retiennent pas trace d'arsenic, ce dont les auteurs se sont assurés par l'expérience.

On peut du reste débarrasser facilement cette matière de l'arsenic qu'elle contient par un des procédés suivants :

1° On pulvérise la matière brute ; on la traite par l'acide chlorhydrique concentré, puis on étend d'eau. On sature la dissolution claire par un léger excès de soude.

La matière colorante se précipite, tandis que l'arsenic reste dissous dans l'alcali. On lave une fois ou deux à l'eau froide, et l'on n'a plus qu'à filtrer ou à décanter pour avoir la matière colorante tout à fait pure.

2° La matière brute dissoute dans l'eau est traitée par la quantité de chaux éteinte correspondante à celle des composés arsenicaux qu'elle contient, plus un léger excès.

La matière colorante est précipitée, ainsi que les composés arsenicaux qui paraissent à l'état de sels calcaires insolubles.

On traite alors le précipité et la liqueur sans rien séparer par un des acides carbonique, acétique ou tartrique, qui dissolvent la matière colorante et laissent l'arsenic insoluble.

On pourrait aussi se servir d'hydrogène sulfuré.

(Si cette dernière observation est exacte, elle fait penser que dans cette opération l'acide arsénique a cédé de l'oxygène et s'est réduit à l'état d'acide arsénieux ; car c'est un fait bien connu, que l'acide arsénique n'est que très-difficilement précipité par l'hydrogène sulfuré. E. K.)

D'après ce procédé, l'aniline donne environ son poids de matière colorante.

Procédé de MM. Depouilly et Lauth pour la fabrication de divers produits colorés dérivés de l'aniline.

Voici le procédé, tel qu'il est décrit dans le brevet pris par ces messieurs le 27 juin 1860 :

Pour obtenir *le colorant violet*, nous nous servons d'une solution d'un sel d'aniline et la traitons par une solution de chlorure de chaux. Les premières gouttes de chlorure déterminent une coloration violette, et si l'on continue l'addition de ce réactif, on observe la formation d'un précipité violet foncé qui constitue notre matière colorante presque à l'état de pureté.

On la recueille, on la lave à l'eau légèrement acidulée ; et quand les eaux de lavage sont incolores, on recueille le précipité sur un filtre et on le laisse égoutter.

Ensuite on le traite par un acide concentré, l'acide sulfurique par exemple, et quand la dissolution est effectuée, on précipite le produit par une grande quantité d'eau ou par de l'eau alcaline.

Le produit obtenu est alors assez pur pour être livré au commerce.

Pour les usages de teinture et d'impression, on peut faire avec ce produit des solutions alcooliques, acides ou aqueuses, selon la nature de l'industrie et la pureté qu'elle exige.

Ce procédé présente sur celui du chromate l'énorme avantage de ne pas introduire dans le produit des masses de matières étrangères (résines, sels ou oxydes de chrome, etc.), qui rendent l'extraction de l'aniléine très-difficile ou très-coûteuse.

Pour obtenir les produits colorants rouges ou rouges violetés, nous prenons du nitrate d'aniline et le chauffons à 200° environ. (Dans la pratique, il paraît qu'il est nécessaire d'employer toujours un excès plus ou moins considérable d'aniline, qui, comme l'indiquent plus loin les auteurs, doit modérer l'oxydation. E. K.)

Au bout d'un certain temps, la masse devient d'un beau violet, qui peut être livré directement au commerce, ou être extrait et livré en solution.

Quand on veut obtenir des nuances plus rouges, on ajoute au nitrate d'aniline une quantité d'aniline ou d'un sel d'aniline (acétate, oxalate, etc.), plus ou moins grande, selon la nuance que l'on veut obtenir.

La préparation de la matière colorante rouge, dérivée de l'aniline, au moyen de l'arséniate

et du nitrate d'aniline, constituent certainement les procédés les plus élégants et les plus avantageux pour la fabrication de cette magnifique matière tinctoriale.

Quant à la préparation de la matière colorante violette au moyen du chlorure de chaux, nous allons montrer, en passant aux publications faites à l'étranger, que déjà antérieurement un procédé semblable avait été employé.

M. Bolley, de Zurich (*Schweiz. Polyt. Zeitschr.*, 1858, III, p. 124, et *Dingler. Polyt. Journ.*, octobre, CL, p. 123), ayant appris de M. Hofmann, déjà en 1857, qu'on employait beaucoup d'aniline en Angleterre pour la préparation d'une belle matière colorante bleue, fut engagé par cette communication à faire quelques essais.

Il traita une solution de sel d'aniline par des solutions de chlorure de chaux et par de l'eau de chlore; cette dernière lui donna les résultats les plus favorables. En ajoutant l'eau de chlore à une solution aqueuse très-étendue d'un sel d'aniline, en ayant soin d'éviter un excès de chlore, la liqueur prend une belle teinte violette, qui jouit d'une certaine stabilité.

Si l'on rend le sel d'aniline fortement acide et surtout si l'on opère à chaud, la nuance violette vire au rouge. La solution ainsi obtenue sert de bain de teinture. En y plongeant de la soie préalablement humectée, elle se teint en de très-belles nuances. On favorise la teinture en chauffant le bain.

M. Bolley fit la remarque que des solutions même très-étendues de sels d'aniline fournissent encore des teintes assez foncées, et que le violet ainsi obtenu par lui était bien plus solide et moins altérable que les violets de campêche ou d'orseille.

Nous mentionnerons également ici une petite notice très-intéressante de M. Horace Kœchlin (*Répert. de chimie appliquée*, sept. 1859, p. 404). Ce jeune coloriste observa qu'en traitant par un acide, l'acide chlorydrique, par exemple, un mélange d'aniline et d'acide pyroligneux brut, on obtient une matière d'un très-beau rouge, qui rappelle par ses caractères la fuchsine.

Le goudron de bois donne le même résultat que l'acide pyroligneux brut; l'acide acétique est en conséquence étranger à la réaction.

Cette observation de M. Kœchlin permet presque de supposer que les matières renfermées dans le goudron, aussi bien que dans l'acide pyroligneux, ne sont pas indispensables pour la transformation de l'aniline en matière colorante rouge, et que cette transformation pourrait être opérée en chauffant à une température convenable l'hydrochlorate d'aniline, soit pur, soit contenant un excès d'aniline, soit renfermant un excès de gaz hydrochlorique.

Nous allons maintenant passer en revue les procédés publiés en Angleterre.

Celui de Brooman (*Moniteur scientifique*, 1er nov. 1859, et *London Journ. of Arts*, déc. 1859, p. 356) n'est rien autre chose, à quelques modifications près, que le procédé de MM. Franc et Renard.

Procédé de Beale et Kirkham

(*London Journ. of Arts*, déc. 1859, p. 357).

repose sur l'action du chlore ou du chlorure de chaux, avec ou sans le concours de la chaleur, sur une solution acide de sels d'alinine; les sels d'aniline employés sont le nitrate, le chlorure, l'acétate, c'est-à-dire les sels dont l'acide forme, avec la chaux du chlorure de chaux, un sel soluble.

Suivant les proportions employées, on obtient, outre les teintes lilas et pourpre produites jusqu'alors sur soie, d'autres couleurs très-belles et solides, comme, par exemple, du brun clair, du vert, du bleu et du rouge.

On opère en général de la manière suivante :

Les solutions de sels d'aniline neutres sont rendues acides par de l'acide acétique. On y ajoute alors de l'eau de chlore ou une solution de chlorure de chaux en quantité convenable. La liqueur se colore et constitue le bain de teinture, dont la nuance varie suivant les proportions de réactifs ajoutées et suivant leur concentration.

En teignant immédiatement dans le liquide ainsi obtenu, on produit des nuances bleues ; si l'on laisse reposer le bain pendant quelques heures, il teint en lilas et en pourpre violet ; le même bain se laisse ensuite encore utiliser pour obtenir des nuances grises ardoisées, brunes ou jaunes, en y ajoutant plus ou moins de chlore ou de chlorure de chaux.

Exemples de préparation : 1° On mélange 1 vol. d'une solution aqueuse saturée d'aniline, avec 1 vol. d'acide acétique à 5° B. = 1.035 p : sp : renfermant 25 °/₀ d'acide acétique anhydre.

A cette solution acide d'acétate d'aniline on ajoute graduellement environ 1 vol. de solution de chlorure de chaux faible, marquant 1 ½° B. = 1.010 p. sp : — On arrête l'addition de chlorure de chaux, lorsque la liqueur a acquis la nuance bleue-violette voulue, et elle teint alors la soie qu'on y plonge avec la même nuance.

Au bout de quelque temps, la liqueur devient violette-lilas, et elle teint maintenant dans cette nuance, dont l'intensité dépend des proportions d'eau et de chlorure de chaux.

Au lieu de ce sel, on peut aussi faire usage du chlore, dont on fait passer un courant à travers la solution d'acétate acide d'aniline, et qu'on arrête aussitôt que l'effet désiré a été produit.

2° A 1 vol. d'une solution d'hydrochlorate d'aniline à 1 ½° B. = 1.010 p. sp : On ajoute 1 vol. d'acide acétique à 5° B. et 1 vol. de solution d'hypochlorite de chaux faible à 1½° B., avec les précautions déjà indiquées. Le liquide se colore d'abord en bleu violacé, et teint en cette nuance. Plus tard, il vire au violet ou lilas, comme précédemment.

En traitant le nitrate et d'autres sels d'aniline d'une manière analogue, on obtient des résultats semblables.

On prépare des couleurs plus denses et plus concentrées propres à l'impression, en faisant usage de sels d'aniline, d'acide et d'hypochlorite de chaux en solutions convenablement concentrées.

Ces préparations servent principalement à la teinture de la soie en fils ou tissus, sans emploi de mordants.

Préparation de l'harmaline, D'APRÈS KAY.

(*London Journal of arts*, janv. 1860, p. 29).

On combine 50 parties d'aniline avec 40 parties d'acide sulfurique, de 1,85 p. sp., qu'on a étendu de 1,400 parties d'eau. A la solution de sulfate acide d'aniline ainsi obtenue on ajoute 200 parties de peroxyde de manganèse; on chauffe le tout à 100° centigrades, et on agite tant qu'il se forme encore un précipité.

Le produit liquide qui renferme de la matière colorante en dissolution est séparé par filtration du précipité; ce dernier est digéré avec de l'acide sulfurique étendu, pour dissoudre toute la matière colorante qu'il peut contenir. On filtre et on réunit les deux solutions limpides. En y ajoutant de l'ammoniaque en quantité suffisante pour neutraliser l'acide sulfurique, on précipite la soi-disant harmaline, plus un peu d'oxyde de manganèse. Le précipité, recueilli dans un filtre, lavé et desséché, est enfin traité par de l'alcool ou de l'esprit de bois, qui dissolvent le principe colorant.

(La dénomination d'harmaline est très-impropre et ne peut être conservée. E. K.)

Préparation du violet d'aniline ou d'aniléine, et de rouge d'aniline, D'APRÈS WILLIAMS

(*Repertory of Patent Invent.*, janv. 1860, p. 70).

On mélange les solutions aqueuses d'équivalents égaux de sulfate d'aniline (pouvant renfermer plus ou moins de sulfates de toluidine, de xylidine, de cumidine) et d'hypermanganate de potasse; il se fait un précipité renfermant des matières colorantes bleues, violettes ou pourpres, analogues à celles qui résultent de la réaction du bichromate de potasse sur un sel d'aniline, mais exempt des matières impures brunes auxquelles cette dernière réaction donne

naissance. La couleur précipitée, lavée et desséchée, est traitée d'abord avec de l'essence légère de goudron de houille pour enlever quelques impuretés; on la sèche ensuite de nouveau et on dissout enfin le principe colorant pur dans l'alcool.

Dans la réaction de l'hypermanganate de potasse sur un sel d'aniline, il se forme, outre l'aniléine précipitée, une seconde matière colorante *qui reste en dissolution* et qui teint la fibre textile, surtout la soie, en rouge carminé ou rouge écarlate.

On mordance quelquefois les tissus qu'on veut enluminer avec ces matières colorantes pour en modifier la teinte. Pour l'impression, on concentre les liqueurs par l'évaporation et on épaissit à l'albumine.

Préparation des dérivés d'aniline, violine, purpurine et roséine, d'après PRICE (*Dingler Polyt. Journ.*, t. CLV, p. 306).

Ce procédé repose sur l'oxydation du sulfate d'aniline impur (sulfate d'aniline, de toluidine et de cumidine) au moyen du peroxyde de plomb PbO^2. Ce dernier est préparé par voie humide par l'action du chlorure de chaux sur l'acétate de plomb. Il doit être bien lavé et conservé à l'état humide.

Une proportion assez notable d'aniline se dégageant pendant l'ébullition du sulfate d'aniline avec le suroxyde plombique, il faut faire l'opération dans un appareil distillatoire, pour condenser de nouveau les vapeurs d'aniline. Suivant les proportions employées, on obtient des nuances différentes.

A. PRÉPARATION D'UNE COULEUR POURPRE VIOLETTE OU VIOLINE D'ANILINE. — On dissout 1 équivalent d'aniline dans 2 équivalents d'acide sulfurique concentré, étendus d'eau, en quantité correspondante à environ 20 fois le poids de l'aniline; on chauffe à l'ébullition, et on ajoute 1 équivalent de suroxyde plombique.

En poids, les proportions seraient à peu près les suivantes :

Aniline.	4	parties.
Acide sulfurique.	4	—
Suroxyde plombique . .	5	—
Eau.	80	—

Après avoir continué l'ébullition pendant quelque temps, on filtre la liqueur bouillante. Le liquide filtré est d'une couleur rouge pourpre et renferme, outre la matière colorante, des substances résineuses et du sulfate d'aniline non décomposé.

Pour extraire la violine pure, on ajoute un petit excès de soude caustique, et on distille jusqu'à ce que la majeure partie de l'aniline ait été chassée et recueillie par condensation.

Le contenu de la chaudière est filtré, et la matière sur le filtre soumise à quelques lavages à l'eau pure et froide. On la laisse alors bien égoutter, et on la traite ensuite par de l'eau bouillante faiblement acidulée par de l'acide tartrique. Les impuretés restent insolubles, et la liqueur filtrée renferme la matière colorante purifiée. On l'évapore au bain-marie pour la réduire à un plus petit volume; pendant la concentration il se dépose encore une certaine quantité de matière résineuse. On filtre une dernière fois et la liqueur est maintenant prête pour la teinture.

B. PRÉPARATION DE PURPURINE D'ANILINE. — On opère sur 2 équivalents d'aniline, 2 équivalents d'acide sulfurique de 1,850 p. sp., et 1 équivalent de suroxyde plombique; ou bien en poids : 8 aniline, 4 acide sulfurique, 3 suroxyde plombique, 80 eau. On fait bouillir comme précédemment, mais pendant au moins 1 à 2 heures. La liqueur pourpre, filtrée bouillante, laisse déposer par le refroidissement une partie de la matière colorante en flocons, qu'on n'a qu'à recueillir sur un filtre, à laver avec un peu d'eau et à redissoudre dans de l'eau bouillante acidulée d'acide tartrique. Les eaux-mères sont traitées par la soude caustique comme cela a été décrit pour la violine.

C. PRÉPARATION DE ROSÉINE D'ANILINE. — On prend 1 équivalent d'aniline, 1 équivalent d'acide sulfurique avec 20 parties d'eau, et on fait bouillir quelque temps avec 2 équivalents

de suroxyde plombique. Les proportions sont en poids : 4 aniline, 2 acide sulfurique, 10 suroxyde plombique et 80 eau. On filtre la solution rose, on la concentre par l'ébullition pour séparer les impuretés résineuses et on filtre de nouveau. La liqueur est prête pour la teinture ; d'après M. Price, presque toute l'aniline est décomposée dans cette réaction (1).

Pour isoler la violine, la purpurine et la roséine, et les obtenir à l'état sec, M. Price précipite les solutions pures par un léger excès de soude caustique, rassemble le précipité sur un filtre, laisse égoutter l'eau-mère, exprime et dessèche enfin la matière colorante à une température qui ne dépasse pas 100° centigrades.

Pour compléter cette série de procédés servant à préparer des matières colorantes rouges et violettes dérivées de l'aniline et pouvant être employées dans la teinture, nous parlerons encore de quelques autres produits colorés, non tinctoriaux, qui peuvent dériver de ce même alcali organique, et nous dirons quelques mots de la pourpre française, matière colorante obtenue au moyen de l'orseille, mais dont les teintes se rapprochent de celle du rouge ou violet d'aniline et qui a été quelquefois confondue avec eux.

Matière colorante rouge obtenue par l'action du furfurol sur l'aniline, par M. Jules Persoz.

(*Répertoire de chimie appliquée*, 1860, juillet, p. 220).

M. Stenhouse, dans un travail sur le furfurol et ses dérivés, avait indiqué comme une réaction très-sensible du furfurol, la belle coloration rouge qu'il prend en contact avec l'aniline. — M. Jules Persoz a étudié avec soin cette réaction.

Pour préparer la matière colorante, on introduit dans un grand verre une solution d'aniline dans l'acide acétique ordinaire. A cette solution d'acétate d'aniline, on ajoute à froid et en agitant, une solution aqueuse de furfurol brut, tel qu'on l'obtient en distillant un mélange de son et d'acide sulfurique étendu. Aussitôt, la liqueur devient rouge, et, à chaque addition de furfurol, on voit se produire à la surface un trouble blanc qui disparaît par l'agitation. Ce trouble est de plus en plus faible à mesure qu'on approche de la fin de la réaction.

On abandonne ensuite le mélange à lui-même; bientôt on voit la liqueur se décolorer presque complétement, tandis que l'on remarque sur les parois du verre le dépôt d'une masse poisseuse foncée, ayant le reflet vert des cantharides, qui est la matière colorante sensiblement pure; on en obtient une quantité considérable, toute l'aniline étant ainsi transformée. On décante la liqueur, on lave la matière avec de l'eau distillée, puis on la laisse sécher. Au bout d'un à deux jours, elle est devenue tout à fait dure et cassante et possède un beau reflet doré.

Cette matière est presque insoluble dans l'eau, mais se dissout très-facilement dans l'alcool, l'esprit de bois et l'acide acétique concentré.

Comme la fuchsine, elle est dissoute et décolorée par l'ammoniaque, puis reprend sa couleur première par l'addition d'acide acétique. Elle se dissout très-bien dans l'acide sulfurique concentré; l'eau la précipite de cette solution sous forme de flocons rouges.

Cette matière ne se combine pas aux mordants, mais se fixe très bien sur la soie et la laine. Les nuances obtenues sont très-pures et très-vives; malheureusement elles n'ont aucune stabilité et disparaissent en quelques heures, même à l'abri de la lumière.

(1) On serait cependant porté à croire que, dans cette opération, où l'on opère avec du sulfate d'aniline neutre, en présence de deux équivalents de suroxyde plombique, dont la moitié réduite à l'état d'oxyde plombique suffit pour saturer tout l'acide sulfurique du sulfate d'aniline, il devrait au contraire se dégager plus facilement de l'aniline libre que dans les opérations précédentes. Pour qu'il n'en fût pas ainsi, il faut admettre que l'aniline libre peut réagir sur le suroxyde plombique. Il est en effet très-possible que la roséine, ou en d'autres termes le rouge d'aniline, pourrait être obtenue en chauffant simplement l'aniline anhydre avec le suroxyde plombique sec. E. K.

Matière colorante rouge obtenue par l'action de composés amyliques sur l'aniline.

par G. Williams.

(*Repertory of Pat. inv., january* 1860, p. 70 et *Dingler polyt. Journ.*, CLV, p. 208).

M. Williams opère, soit sur les alcaloïdes contenus dans le goudron de houille (aniline, xylidine, chinoline, toluïdine, etc.) et extraits par les procédés décrits plus haut, soit sur les alcaloïdes obtenus par la distillation sèche de la quinine, cinchonine, strychnine et brucine, mélangées préalablement avec un excès de potasse ou de soude caustique sèches ou avec la chaux sodée. On rectifie les bases brutes ainsi obtenues, et on les sépare en deux catégories, dont l'une contient celles dont le point d'ébullition est inférieur, et l'autre celles dont le point d'ébullition est supérieur à 177° cent.

Cette dernière est mélangée dans un ballon surmonté d'un appareil condensateur, avec une combinaison amylique convenable, telle que l'iodure ou le sulfure d'amyle; on ajoute au mélange de l'eau et de l'ammoniaque en excès et on fait bouillir jusqu'à ce que le liquide oléagineux ait acquis une couleur bleue foncée, violette ou pourpre, et que la coloration n'augmente plus en intensité.

Les alcaloïdes dont le point d'ébullition est inférieur à 177° sont également mélangés avec une combinaison amylique, mais le mélange est ensuite enfermé dans un vase clos et chauffé à environ 121° cent. On y ajoute alors de l'eau et un corps oxydant, comme, par exemple, de l'oxyde de mercure ou un autre oxyde métallique capable de céder de l'oxygène aux alcaloïdes. On porte le tout à l'ébullition et on fait bouillir tant que la coloration augmente encore en intensité et en pureté de nuance; la liqueur prend successivement des teintes bleues, violettes et enfin pourpres.

Les matières colorantes ainsi préparées communiquent aux fibres textiles, et surtout à la soie, des couleurs très-vives et solides. Pour teindre, on dissout la matière colorante dans l'alcool et on ajoute à la solution une quantité d'eau suffisante pour obtenir un bain de la force voulue. On teint au bouillon.

Dans quelques cas, on mordance les fils ou tissus, pour modifier les nuances et pour les rendre plus solides. Pour l'impression, on dissout les matières colorantes dans l'alcool plus ou moins faible et on épaissit à l'albumine.

Matière colorante rouge obtenue par la distillation sèche des quinquinas.

Le procédé de M. Williams pour la préparation des matières colorantes violettes et pourpres, rappelle une réaction très-intéressante décrite par M. Grahe (*Polytechn. Notizbl.*, 1858, n° 7, p. 102) et recommandée par lui pour caractériser les quinquinas véritables.

Ces derniers, soumis à la distillation sèche, fournissent un produit d'une belle couleur rouge carmin. D'après M. Grahe, cette réaction est tout à fait caractéristique, parce qu'elle ne s'obtient qu'avec les écorces de quinquina renfermant de la quinine et de la cinchonine. Aucune autre écorce ne la produit; les faux quinquinas et même les quinquinas véritables, mais dont on a préalablement extrait les alcaloïdes, peuvent être ainsi facilement reconnus par l'absence de la réaction.

A cet effet, on place 25 à 50 centigrammes d'écorce à examiner au fond d'un tube en verre cylindrique, fermé à l'une de ses extrémités et tenu horizontalement. On chauffe d'abord doucement, mais vers la fin jusqu'au rouge.

Si l'écorce est un quinquina véritable, il se dégage d'abord une vapeur blanche lourde, qui ne se condense que difficilement sur les parois du tube, où se condense, par contre, la vapeur d'eau qui l'accompagne. Bientôt après, apparaît le produit rouge carminé, volatil, qui communique aux vapeurs une teinte rougeâtre et se condense à environ 3 centimètres de l'écorce, d'abord sous forme d'un sédiment en apparence pulvérulent, mais qui, peu à peu, se réunit en un liquide oléagineux épais, et nage en stries ou en gouttelettes d'une teinte carminée magnifique au milieu du liquide aqueux. Plus tard, se dégagent des produits bruns

empyreumatiques, mais qui se déposent immédiatement dans le voisinage du point chauffé.

Ce corps rouge est fourni en plus grande quantité pour les quinquinas les plus riches en alcaloïdes. La quinine, la cinchonine, la quinidine, la cinchonidine, l'acide quinique, le tannin du quinquina, à l'état de pureté, chauffés chacun isolément, ne produisent pas la réaction; mais le composé rouge apparaît si l'on chauffe les alcaloïdes du quinquina en combinaison avec les acides organiques, tels que les acides acétique, quinique, chinotannique, citrique, tartrique, valérianique, butyrique, acétique, tannique, ou bien mélangés avec de la cellulose. C'est même à cause de cette dernière réaction qu'on a proposé d'employer la quinine et la cinchonine, comme un réactif caractéristique de la cellulose.

La matière colorante rouge carminée ainsi produite n'a encore guère été étudiée. Telle qu'elle est obtenue par la distillation d'une écorce de quinquina véritable, elle possède une odeur particulière, en même temps empyreumatique et aromatique, qui rappelle à la fois celle des quinquinas et de la chinoline. Exposée à l'air, elle s'altère et prend une teinte rouge-brune; sa saveur est amère, brûlante et poivrée. Elle est plus légère que l'eau et y est insoluble. L'alcool la dissout en toutes proportions et l'eau en précipite une résine molle de couleur foncée. Par ces caractères, ce corps rouge se rapproche extrêmement de celui obtenu par M. J. Persoz par la réaction de l'aniline sur le furfurol.

Il ne serait nullement impossible que, dans la distillation sèche de l'écorce de quinquina, il ne se dégageât un corps analogue au furfurol et formé aux dépens de la cellulose ou des autres composés non azotés contenus dans le quinquina, et que ce corps, à l'état naissant, ne réagît sur la chinoline (produit de la distillation des alcaloïdes), comme le furfurol réagit sur l'aniline.

Nous devons cependant mentionner, comme contraire à cette hypothèse, que d'après M. Boettger, le rouge de quinquina est la cause de la production de cette matière colorante rouge. D'après ce chimiste, en chauffant du rouge de quinquina, pur (que les fabricants de quinine obtiennent en quantités assez notables et qui est, jusqu'ici, presque toujours jeté comme étant sans emploi) dans un tube, ce dernier se remplit de vapeurs rouges magnifiques, analogues à celles qu'on obtient en chauffant de l'iode.

Matière colorante rouge dérivée de l'acide nitrocinnamique, par Jules Persoz.

(*Répert. de chimie appl.*, 1860, p. 195).

M. Persoz, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, avait remarqué, à l'occasion d'un travail sur l'essence de cumin, que l'acide nitrocuminique prenait par son exposition au soleil une belle coloration rouge. M. J. Persoz a constaté que ce phénomène résultait de l'action simultanée de la lumière et de la chaleur.

En effet, si on expose de l'acide nitrocuminique aux rayons d'un soleil d'hiver, cet acide reste sensiblement blanc et n'éprouve en apparence aucune modification; mais si on le chauffe après l'insolation, il se colore aussitôt en rouge. Cette métamorphose se réalise d'une manière très-curieuse sur un tissu.

A cet effet, on dissout l'acide nitrocuminique dans l'ammoniaque, on épaissit à la gommeline, et on imprime à la planche sur un tissu de coton. En passant ensuite en acide nitrique faible, le nitrocuminate d'ammoniaque est décomposé et l'acide nitrocuminique se trouve fixé sur le tissu où il produit un dessin blanc mat. L'échantillon, bien lavé, étant exposé à un soleil peu ardent pendant une heure, le dessin imprimé prend une couleur jaune orange faible. Après l'insolation, on passe l'étoffe sur un cylindre chaud. Aussitôt, le dessin devient d'un rouge écarlate, qui, par un traitement convenable, peut être transformé en un rose pur et vif.

Cette réaction extrêmement remarquable, si elle ne peut être utilisée pour l'impression ou la teinture, à cause du prix trop élevé de l'acide nitrocuminique, pourra probablement trouver une application très-utile et très-intéressante en photographie.

Nous rappellerons encore une observation de M. Berthelot (*Répert. de chim. appl.*, 1859. p. 284) sur la production d'une coloration bleue, analogue à celle que donne l'aniline, lorsqu'on mélange l'acide phénique ou le phénol avec une petite quantité d'ammoniaque et qu'on ajoute du chlorure de chaux.

Comme le fait observer avec raison M. Berthelot, ce phénomène a peut-être fait admettre l'existence de l'aniline dans des matières qui n'en renfermaient point.

Nous terminons cet exposé des procédés de préparation des matières colorantes artificielles par quelques mots sur la pourpre française et par quelques extraits d'une monographie de M. Krieg sur les applications de l'aniléine violette.

Pourpre française.

Sous le nom de pourpre française, on trouve dans le commerce une magnifique matière colorante de la nature de l'orseille, qui, malgré son prix, fait une concurrence assez redoutable aux dérivés colorés de l'aniline.—La fabrication de la pourpre française, d'après la patente de W. Spence à Londres, est la suivante. Elle comprend trois phases d'opérations différentes :

1° Préparation du produit brut à convertir en matière colorante, et composé d'acides lecanorique, orsellique, erythrinique, etc.

2° Transformation de ce produit brut en matière colorante par l'action de la chaleur, de l'air et de l'ammoniaque.

3° Préparation du principe coloré à l'état solide.

Les acides des lichens sont extraits avec de l'ammoniaque ; les lichens exprimés et la liqueur précipitée par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, le précipité est recueilli sur un filtre et lavé.

On le redissout de nouveau dans l'ammoniaque bouillant, et on obtient ainsi une liqueur qui prend peu à peu une teinte rouge, et qui, exposée à l'air à une température de 15° à 20°, passe graduellement au rouge vif. Le liquide rouge est alors évaporé lentement dans des capsules très-plates, à une température de 40° à 60° centigr., au contact de l'air. Au bout de quelques jours, il a pris une teinte violette pourpre très-foncée, et cette teinte n'est plus modifiée, même par l'influence d'un acide.

La liqueur violette, sursaturée par un acide énergique, donne naissance à un précipité floconneux abondant qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave pour enlever l'eau-mère saline.

Le précipité, d'une belle et riche couleur grenat, constitue la pourpre française.

Pour teindre avec la pourpre, on la redissout dans l'ammoniaque et on étend la solution de la quantité d'eau convenable. La laine et la soie se teignent directement sans l'intermédiaire d'un mordant. Cependant cette préparation ne fournit jamais des teintes violettes parfaitement pures; elles retiennent toujours une légère nuance amaranthe.

On peut isoler la matière colorante violette pure par le procédé suivant. On ajoute à la solution ammoniacale une quantité convenable de chlorure de calcium, qui occasionne la précipitation d'une laque calcaire violette, tandis que la matière colorante rouge grenat reste en dissolution avec une quantité assez notable du principe violet.

D'après M. Persoz, cette dissolution est employée avantageusement pour teindre la soie dans ses nuances rouges-amarantes ; à cet effet, on la rend un peu acide : les nuances sont très-solides.

Au lieu d'employer du chlorure de calcium, on peut aussi faire usage d'alun. La laque aluminique a la même apparence et se comporte de la même manière que la laque violette calcaire. L'une ou l'autre de ces laques sont recueillies sur un filtre, lavées avec précaution avec de l'eau froide ou tiède, et séchées à une douce température. Elles présentent alors l'apparence de l'indigo, prennent par le frottement un reflet métallique cuivré, et constituent une très-belle couleur violette. C'est dans cet état de laque calcaire ou aluminique que la pourpre française est livrée au commerce.

Pour employer ce produit dans la teinture, il faut décomposer la laque et remettre la matière colorante en liberté. A cet effet, on réduit la pourpre en poudre très-fine et on l'épuise par de l'eau renfermant une certaine quantité d'acide oxalique qui s'empare de la base, et on ajoute ensuite de l'ammoniaque pour dissoudre la matière colorante.

On fait bouillir pendant environ quinze minutes, on filtre, et la liqueur est prête pour la teinture. Si une première opération n'a pas suffi pour épuiser toute la matière colorante, on fait bouillir une deuxième et une troisième fois avec de l'eau acidulée d'acide oxalique et qu'on rend plus tard légèrement ammoniacale.

On peut aussi décomposer la laque calcaire directement par une solution de carbonate ammonique qui donne naissance à du carbonate de chaux insoluble et à une solution ammoniacale de la matière colorante.

D'après M. Krieg, coloriste à Prague (*Théor. et Prakt., Anw : von Aniline*, p. 72), au lieu de dissoudre de suite la matière colorante dans l'ammoniaque, il vaut mieux ne faire bouillir la laque qu'avec l'acide oxalique, et n'ajouter l'ammoniaque que peu à peu pendant la teinture.

Pour teindre le calicot, il faut préalablement lui donner un mordant organique, de préférence l'albumine plus ou moins mélangée avec de la gomme arabique ou adragante.

On fait bouillir pendant un quart d'heure 100 grammes de pourpre française en laque avec 100 grammes d'acide oxalique et 10 litres d'eau ; on passe ensuite à travers une toile fine. D'un autre côté, on chauffe l'eau de la cuve à teinture (à cause de l'acidité de la liqueur, il est prudent de se servir de cuves en bois et de chauffer à la vapeur) à 75°. On y introduit la toile et on ajoute en la manœuvrant par portions, tantôt la préparation colorée, tantôt de l'ammoniaque caustique liquide, dont la quantité ne doit pas dépasser en tout le poids de la laque pourprée employée.

La teinture doit se faire à 60° environ et dure une demi-heure à trois quarts d'heure. Les teintes deviennent ainsi bien égales.

Composition pour l'impression de la pourpre française sur calicot. — La pourpre est réduite en poudre impalpable et chauffée dans un ballon au bain-marie avec de l'acide acétique et de l'alcool. On observe les proportions suivantes :

25 grammes pourpre française.
50 grammes acide acétique.
80 grammes alcool.
1 litre dissolution d'albumine.

Suivant la nuance qu'on veut obtenir, on peut ajouter un peu de carmin d'indigo. Après l'impression et le séchage, on vaporise et on lave finalement par un passage dans l'eau bouillante.

Application de la pourpre française pour l'impression de couleur vapeur sur laine et soie. — La pourpre porphyrisée est dissoute au bain-marie par l'acide acétique ; on neutralise la liqueur par du carbonate de magnésie, on ajoute de l'alcool et on épaissit à l'eau de gomme. Les proportions sont :

24 grammes pourpre française;
50 grammes acide acétique ;
Quantité suffisante de carbonate de magnésie ;
80 grammes alcool.

On épaissit à l'eau de gomme; on imprime et on vaporise. Un procédé plus rapide consiste à imprimer simplement un mélange d'albumine et de matière colorante et de sécher ensuite parfaitement : ou bien on imprime de l'albumine et on teint dans un bain de pourpre préparé comme cela a été indiqué plus haut.

Les nuances violettes s'obtiennent par l'addition du carmin d'indigo.

La matière colorante contenue dans la pourpre française est assez solide à l'air et à l'égard des acides. Elle se caractérise par une couleur mauve ou dahlia très-pure qu'elle communique

a la soie, sans mordant, simplement sous l'influence d'un acide faible; en combinaison avec de l'outremer et du carmin d'indigo, elle fournit un violet très-beau et très-pur; avec le carthame ou la cochenille, elle donne des nuances fleurs de pêcher, groseille et rose des Alpes. Pour cette dernière nuance, on teint d'abord en pourpre et on remonte en carthame.

M. Krieg examina une pourpre française de la fabrique de Guinon jun. et Ce, à Lyon.

Elle constituait une laque en morceaux assez gros, d'une couleur violette foncée, et acquérant par la friction avec l'ongle un éclat cuivré. La matière colorante était partiellement soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et facilement soluble dans l'alcool.

La laque traitée par l'acide oxalique donna un résidu d'oxalates terreux de 73 p. 100.

100 p. de pourpre calcinées avec précaution donnèrent 35 pour 100 de cendres grises renfermant du carbonate de chaux, de l'alumine et des traces d'acides chlorhydrique et sulfurique. Il s'ensuit que la pourpre française contient environ 65 pour 100 de matière colorante organique.

Les premières notions exactes sur cette belle matière colorante ont été données par M. J. Persoz. (*Rép. de ch. appl.*, 1859, I, p. 189.)

Sous le nom de *liqueur violette* (*violett liquor*), on vend en Allemagne un produit d'origine anglaise, qui renferme des dérivés colorés de l'aniline. D'après M. Krieg, la violett liquor est un liquide d'un bleu-violet foncé, d'une odeur spiritueuse forte, dans laquelle on pouvait distinguer celle de la créosote, d'une réaction tout à fait neutre, d'une densité de 0,840. Une petite quantité de liqueur évaporée sur du verre ou de la porcelaine laisse un résidu présentant un lustre bronzé métallique magnifique par réflexion et une nuance violette foncée par transmission. 100 parties de liqueur donnèrent à la distillation 95,478 °/₀ d'esprit de bois de 0,827 de densité, et renfermant par conséquent 3,66 d'eau. Le résidu coloré formait 4,522 °/₀.

Ce résidu se redissolvait dans de l'eau bouillante, mais plus facilement encore dans l'alcool. En lui faisant subir la distillation sèche, il laisse beaucoup de charbon et donne comme produit volatil une huile brune dans laquelle il est facile de constater la présence de l'aniline.

Le charbon incinéré ne laisse pas de cendres, d'où il résulte que la violett liquor n'est autre chose que de l'aniléine pure dissoute dans l'esprit de bois.

M. Krieg examina également la préparation violette de MM. Alex. Franc et Ce, vendue sous la dénomination d'*Indisine*, et qui n'est également autre chose que de l'aniléine dissoute à la faveur d'un acide organique : l'acide tartrique. L'indisine se compose d'un liquide rouge violacé, tenant en suspension un précipité floconneux et volumineux d'une couleur bleue-violette. Ce précipité se dissout facilement dans le liquide en chauffant, ou en ajoutant de l'eau ou de l'alcool; par cette dissolution, la liqueur devient limpide et d'une couleur violette foncée.

La solution alcoolique évaporée laisse un résidu présentant également un lustre bronzé.

Outre l'aniléine, la liqueur colorée renferme un peu de baryte, d'acide chlorhydrique et de l'acide tartrique. Les solutions de pourpre française (dérivée des lichens) et d'aniléine présentant une grande analogie de nuance et étant difficiles à distinguer par leurs caractères physiques, le fabricant a intérêt à connaître les réactions chimiques qui permettent de les différencier.

Les alcalis caustiques colorent les dérivés des lichens en bleu-violet; ils n'altèrent pas les dérivés de l'aniline; une ébullition prolongée entraîne la destruction de la couleur dans les deux cas.

Par les acides hydrochlorique, sulfurique, oxalique, les dérivés des lichens prennent une magnifique teinte rouge; au contraire, l'aniléine prend une belle nuance bleue par les acides sulfurique et chlorhydrique, et n'est pas altérée par les acides oxalique et acétique.

Par l'acide nitrique à chaud et avec addition d'un peu d'alcool, les dérivés des lichens deviennent presque incolores, d'un jaune pâle; l'aniléine devient rouge-brune.

Le chlorure de chaux en excès détruit à chaud les deux espèces de matières colorantes.

Le sulfhydrate ammonique décolore ou donne une teinte jaune sans précipité aux dérivés des lichens; dans l'aniléine, il se forme un précipité bleu-violet foncé, qui se redissout de nouveau dans des acides organiques faibles avec la teinte primitive.

L'acide chromique et le bichromate de potasse donnent généralement, avec l'aniléine, des précipités bruns; les dérivés des lichens deviennent d'abord rouges et sont plus tard détruits.

Lorsqu'on essaie l'action des alcalis caustiques, il ne faut pas perdre de vue que les solutions d'aniléine un peu concentrées peuvent être précipitées à froid en bleu-violet foncé. Le précipité se redissout avec la nuance primitive dans les acides oxalique et tartrique, mais n'est que peu soluble dans l'eau pure.

Le nitrate mercurique précipite ordinairement de suite les solutions d'aniléine en bleu-violet; les dérivés des lichens sont au contraire rouges et souvent ne précipitent qu'à chaud.

Mode de formation, composition et propriétés des matières colorantes dérivées de l'aniline.

Tout ce qui se rattache à ces questions est encore extrêmement obscur, et il est bien difficile d'arriver à des conclusions tant soit peu rigoureuses, malgré plusieurs mémoires très-intéressants qui ont été publiés sur ces matières. Cela provient surtout de ce que l'on n'est nullement d'accord, non-seulement sur les points de vue théoriques, mais même sur les faits, et l'on peut même signaler sans difficultés des contradictions dans les mémoires du même auteur.

Le premier travail fut celui de M. Guignet (Recherches sur la fuchsine), communiqué à la Société chimique de Paris, le 23 décembre 1859 (*Répert. de chimie pure*, fév. 1860, p. 117).

Le second, un mémoire de M. Béchamp (sur la génération de la fuchsine, nouvelle base organique, matière colorante rouge dérivée de l'aniline). *Compt.-rendus* de l'Acad, mai 1860, n° 19, p. 870, t. L.).

Le troisième, un rapport sur le rouge d'aniline, par MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, rédigé en juin 1860.

Le quatrième, un rapport de M. Scheurer-Kestner sur un mémoire de M. E. Wilm, relatif à des recherches sur l'aniline et la fuchsine (séance du 27 juin de la Soc. industrielle de Mulhouse, 1860).

Le cinquième, second mémoire de M. Béchamp (Nouvelles recherches concernant la génération de la fuchsine et généralement des matières colorantes dérivées de l'aniline et de ses homologues, la toluïdine, la xylidine et la cumidine). *Compt.-rendus* de l'Acad. des sciences, t. LI, 1860, p. 356.

Le sixième, mémoire de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat sur la génération de l'acide fuchsique au moyen de l'aniline. (*Compt.-rend.* de l'Acad., t. LI, 1860, p. 538).

M. Guignet, dont nous avons déjà parlé à propos de la nitrazophénylamine, a surtout étudié la fuchsine de MM. Franc et Renard. Ses observations sur ce point sont les suivantes :

La fuchsine se présente sous l'aspect d'une masse visqueuse, devenant avec le temps presque complétement solide. Elle se dissout en rouge vif dans l'alcool et l'esprit de vin; elle est aussi un peu soluble dans l'éther et le sulfure de carbone. (D'après M. Schneider, *Répert. de ch. appl.*, sept. 1860, p. 295, l'azaléine est complétement insoluble dans ce véhicule. E. K.).

L'eau bouillante la dissout avec une couleur rouge, et dépose par le refroidissement des paillettes mordorées qui n'ont point paru présenter de forme cristalline nette

L'acide nitrique pur la dissout avec une couleur jaune. La dissolution étendue d'eau devient rouge. Elle donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc de chlorure d'argent, ce qui prouve bien que la liqueur contient un hydrochlorate. (Aussi, M. Guignet considère la fuchsine comme l'hydrochlorate d'une base particulière, ou plutôt un mélange de cette base avec son chlorhydrate).

La dissolution nitrique, évaporée à une douce chaleur, laisse déposer des cristaux prismatiques très-nets, formant des groupes rayonnés. Ces cristaux présentent, sous le microscope, l'aspect du nitrate d'ammoniaque. Ils sont fortement colorés en brun.

L'eau et l'alcool décomposent partiellement ces cristaux en se colorant en rouge; toutefois, une partie du sel cristallise de nouveau sans altération.

L'acide sulfurique concentré décompose la fuchsine, en dégageant d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. Il se forme une dissolution jaune, qui se prend par le refroidissement en une masse de paillettes jaunes semblables au mica. Ces paillettes paraissent constituer un sel acide.

En saturant la liqueur par du carbonate de baryte, on obtient un autre sulfate cristallisé en aiguilles incolores. Enfin, si l'on traite la fuchsine par l'acide chlorhydrique, on obtient une dissolution jaune, qui laisse déposer des cristaux prismatiques bruns.

Tous les sels précédents sont précipités, quand on sature exactement leurs dissolutions par l'ammoniaque. Il se dépose des flocons rouge carmin peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool, qui se colore en rouge vif.

Au contact de l'ammoniaque ou de la potasse en excès, ces flocons rouges se décolorent complétement et se changent en une matière blanche insoluble; mais ce corps reprend sa coloration par l'action de l'eau ou des acides.

La même propriété se retrouve dans les tissus de coton albuminé, teints en fuchsine.

La potasse caustique les décolore complétement, et la couleur reparaît par l'action de l'eau pure ou des acides.

M. Guignet, enfin, émet l'idée que la fuchsine pourrait avoir la composition $C^{12} H^{7} Cl N^{2}$, par analogie avec la nitrazophénylamine, qui est $C^{12} H^{7} (NO^{4}) N^{2}$.

Nous avons déjà indiqué (*Moniteur scientif.*, 87e livraison, 1860, p. 855) pourquoi nous ne pouvions partager cette opinion de M. Guignet sur la composition de la fuchsine.

Nous ajouterons que la fuchsine de MM. Franc et Renard étant un composé très-complexe, il se pourrait que plusieurs des réactions intéressantes signalées par M. Guignet, et quelques-uns des corps cristallisés qu'il a observés, fussent des dérivés, non pas de la matière colorante pure, mais des corps qui l'accompagnent, parmi lesquels il peut y avoir des bases (par de l'aniline non altérée), et auxquels la matière colorante reste fortement adhérente.

Les expériences de M. Guignet sont du reste assez importantes pour mériter d'être répétées avec une fuchsine parfaitement purifiée, d'après le procédé de M. Schneider (c'est-à-dire par des traitements successifs par l'eau froide, le sulfure de carbone, la benzine, et dissolution dans l'alcool), ou avec une matière colorante enlevée à de la laine ou à de la soie préalablement teintes en fuchsine.

Dans son premier mémoire, M. Béchamp, après avoir rappelé la série d'agents énumérés dans le brevet de MM. Franc et Renard et dans différentes additions, comme pouvant transformer l'aniline en fuchsine, déclare s'être posé les trois questions suivantes :

1° La réaction s'accomplit-elle avec ou sans perte de poids ?

2° La base du composé métallique intervenant est-elle réduite ou non ?

3° L'acide du sel métallique est-il pour quelque chose dans la composition du nouveau produit?

A ces questions il trouva, par ses expériences, les réponses suivantes :

I. La réaction s'accomplit, dans tous les cas, sans perte de poids.

II. La base du composé métallique est toujours réduite.

M. Béchamp s'engage, en effet, à démontrer : 1° que ces *sels métalliques à base réductible* développent *seuls* la coloration rouge avec l'aniline, et que la base est ramenée à un degré inférieur d'oxydation ou à l'état métallique; 2° que toutes les fois que la base n'est *pas réduite*, la couleur rouge ne se *produit pas*.

III. L'*acide* du composé métallique n'intervient pas *directement* dans la génération de la fuchsine. Le mémoire détaillé, selon M. Béchamp, doit contenir de nombreuses démonstrations de cette proposition.

Il conclut, enfin, de ses expériences :

1° Que les sels de toutes les bases ne sont pas capables de développer la couleur rouge avec l'aniline; les sels à bases réductibles conviennent *seuls*, jusqu'à un certain point, quelle que soit la nature de l'acide.

2° Que l'acide des composés métalliques se retrouve intact dans le produit brut de la réaction, et par conséquent :

3° Que l'élément négatif des combinaisons métalliques du premier ordre ou du second ordre ne peut entrer dans la composition de la fuchsine, si ce n'est l'oxygène de la base des oxysels.

Ayant posé toutes ces lois de formation de la matière colorante rouge, M. Béchamp en déduit enfin la conséquence finale que la composition de la fuchsine est la même, quel que soit le procédé compris dans la méthode générale qui ait été appliqué.

L'auteur déclare ensuite avoir préparé la fuchsine tout à fait pure, et lui assigne les caractères suivants :

La fuchsine est une base organique peu soluble dans l'eau. A l'état hydraté, elle est rouge foncé. Pure, telle qu'on l'isole en la précipitant par l'éther de la dissolution alcoolique, elle apparaît sous la forme de paillettes non cristallisées d'un vert métallique éclatant.

La solution aqueuse est rouge; elle se dissout avec la même couleur dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone. Elle engendre des sels incristallisables dont les dissolutions sont rouges lorsqu'elles sont neutres, et jaunes en présence d'un excès d'acide.

L'acide sulfureux décolore peu à peu la dissolution, mais par la concentration à une douce chaleur la couleur rouge reparaît.

La formation de la fuchsine est précédée, dans certains cas, de celle d'un composé blanc qui est en relation directe avec la réaction qui engendre la fuchsine.

Enfin, la formule de la fuchsine est $C^{24} H^{10} N^2 O^2$, ou bien $C^{24} H^{12} N^2 O^2 = C^{12} H^6 NO$.

Dans son second mémoire, M. Béchamp annonce que des *déterminations exactes* lui ont permis d'établir, pour la formation de la fuchsine, l'équation suivante :

$$\underbrace{3\,C^{12} H^7 N}_{\text{Aniline.}} + 2\,Cl^2 Sn + HO = 2\,Cl\,H, Cl\,Sn, \underbrace{C^{12} H^7 N}_{\text{Aniline}} + \underbrace{C^{12} H^6 NO}_{\text{Fuchsine.}}$$

A ces données nous pouvons ajouter celles renfermées dans la cinquième addition du brevet de MM. Franc et Renard, et qui, très-probablement, leur ont été fournies par M. Béchamp. En voici le résumé :

La matière colorante rouge est identique, quel que soit le procédé de préparation.

La matière colorante violette se forme simultanément avec la fuchsine dans la plupart des cas, si ce n'est dans tous.

La fuchsine est une base organique, dont la formule la plus probable est $C^{24} H^{10} N^2 O^2$.

Elle forme avec l'acide hydrochlorique deux espèces de sels, un neutre et un acide; le premier ($HCl. + C^{24} H^{10} N^2 O^2$) est rouge et donne une solution rouge; le second ($2\,H\,Cl + C^{24} H^{10} N^2 O^2$), obtenu en faisant passer du gaz acide chlorhydrique sur de la fuchsine hydratée et séchée dans le vide, est jaune cannelle et donne une solution brune-rougeâtre.

L'expérience a donné la proportion d'acide $H\,Cl$ pour l'hydrochlorate, $H\,Cl + C^{24} H^{10} N^2 O^2$ égale à 17,3 et 15,25 %. Le calcul exige 15,6 %.

Le même sel donne avec le chlorure de platine un précipité pourpre, violacé, insoluble ou très-peu soluble.

L'alcool le dissout en se colorant en rouge violacé. Sa formule est :

$Cl^2 Pt + C^{24} H^{10} N^2 O^2, H\,Cl$. Cette formule exige 24,26 % de platine.

L'expérience a donné 24,43 et 24,56 % de platine.

Les expériences et les conclusions de M. Béchamp seraient, sans aucun doute, de la plus haute importance pour la solution des questions de formation, de composition et de réaction du rouge d'aniline, si, comme l'a déjà fait observer avec raison M. Barreswill (*Répert. de Ch. appl.*, juin 1860, p. 167), elles n'étaient sujettes à de sérieuses objections.

La première et peut-être la plus importante se rapporte au mode de formation et à la composition de la fuchsine.

La fuchsine, telle qu'elle prend naissance d'après le procédé breveté par MM. Franc et Renard, c'est-à-dire par la réaction du bichlorure d'étain ou de mercure sur l'aniline, doit être un corps non oxygéné, car elle se forme au moyen d'éléments qui ne renferment pas d'oxygène. Pour s'en convaincre, on n'a qu'à opérer avec les précautions suivantes :

On commence par se procurer de l'aniline suffisamment pure et anhydre ; à cet effet, on distille 700 à 800 grammes d'aniline commerciale, et on recueille séparément la portion qui distille entre 175 et 200°.

Cette portion est de nouveau rectifiée en recueillant à part ce qui passe entre 178 et 195°.

Cette aniline, sensiblement pure, est maintenant placée avec son poids de chaux vive récemment calcinée et concassée en petits fragments, dans un flacon bouché à l'émeri, et on l'y laisse séjourner pendant 24 heures, en remuant de temps à autre. On transvase alors l'aniline (sans la chaux) dans une cornue tubulée sèche, et on la distille dans un courant d'acide carbonique parfaitement desséché.

On obtient ainsi une aniline qui ne peut plus contenir que des traces de produits étrangers (son point d'ébullition est à 184°) et qui, dans tous les cas, est parfaitement anhydre.

D'un autre côté, on prépare, au moyen de chlore et d'étain, tous les deux desséchés avec soin et dans un appareil préalablement rempli d'acide carbonique sec, du bichlorure d'étain, qu'on rectifie par une distillation effectuée également dans une atmosphère d'acide carbonique. On verse maintenant rapidement l'aniline dans un ballon préalablement rempli d'acide carbonique, dont le col est usé à l'émeri et auquel s'adapte un petit appareil à déplacement, muni d'un robinet en verre, et dont l'orifice supérieur est fermé par un bouchon en verre.

Dans ce petit appareil, on introduit le bichlorure d'étain anhydre.

On chauffe maintenant l'aniline, et on y fait tomber goutte à goutte le bichlorure d'étain. Au bout de fort peu de temps, l'aniline commence à se colorer, prend peu à peu une teinte rouge cramoisi de plus en plus foncée; en un mot, il se produit de la fuchsine.

Toute humidité et toute intervention de l'air atmosphérique ayant été exclues avec soin, il est tout à fait évident que la fuchsine ne peut renfermer d'oxygène.

Donc, sous ce rapport, la formule de formation donnée par M. Béchamp ne peut être exacte.

Nous verrons plus loin que, d'après MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, le bichlorure d'étain n'est nullement réduit à l'état de protochlorure pendant la réaction, de manière qu'il ne reste absolument rien de la formule donnée par M. Béchamp, qui selon lui et d'après des *déterminations exactes*, doit représenter la réaction donnant naissance à la fuchsine.

A l'époque où fut publié ce premier mémoire, on ne connaissait, pour ainsi dire, que les procédés de MM Franc et Renard et de M. Gerber-Keller, pour préparer une matière colorante rouge avec l'aniline, et les réactions donnant naissance à l'azaléine pouvaient à la rigueur être comprises dans les lois de formation formulées par M. Béchamp.

Mais, déjà dans les additions au brevet de MM. Franc et Renard, et bientôt après, soit dans les patentes de MM. Delaire et Girard et de MM. Lauth et Depouilly, soit dans le rapport sur le rouge d'aniline de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, se trouvèrent mentionnées et décrites des réactions qui ne cadrèrent aucunement avec ces lois.

En effet, si, comme le dit M. Béchamp, *les oxysels à bases réductibles* conviennent *seuls* pour la génération de la fuchsine, puisque leur base était seule réduite par l'aniline à la température où celle-ci entre en ébullition, la fuchsine ne devait point prendre naissance en chauf-

fant l'aniline avec l'iode, le brôme, le sesquichlorure de carbone, l'iodoforme, tous corps ne contenant point d'oxygène ni de bases réductibles, et qui ne sont point des oxysels ; de même, la production de rouge d'aniline, au moyen des acides arsénique et nitrique hydratés, est en opposition avec la troisième loi, qui dit que les sels à acides oxydants (chlorique, nitrique, sulfurique, etc.) et à bases irréductibles, sont impropres à oxyder l'aniline pour engendrer la fuchsine, à la température de 130 à 200°.

En effet, les acides nitrique et arsénique hydratés sont bien des sels hydriques, c'est-à-dire des sels à acides oxydants dont la base, l'eau, est irréductible, et, certainement, lorsque l'arséniate d'aniline et le nitrate d'aniline chauffés donnent naissance à la fuchsine, les acides arsénique et nitrique sont bien réellement en fonction d'acides et non en fonction de bases.

MM. Persoz, de Luynes et Salvétat ont d'ailleurs constaté que le sulfate stanneux, chauffé avec l'aniline, produit de la fuchsine, et cela n'aurait cependant pas dû avoir lieu, puisque M. Béchamp range les sels stanneux (par exemple le chlorure stanneux) parmi les sels qui sont incapables de transformer l'aniline en fuchsine. Nous ajouterons encore que, d'après nos propres essais, l'aniline fournit la matière colorante rouge en la chauffant avec du nitrate d'alumine.

Nous aurons à revenir sur ces considérations en rendant compte du second mémoire de M. Béchamp.

MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, dans leur rapport sur le rouge d'aniline, ont signalé un grand nombre de faits.

Ils ont d'abord vérifié la production de la matière colorante rouge, en chauffant l'aniline à 180-200°, en présence du bichlorure d'étain anhydre, de l'hydrate de ce bichlorure, de protosulfate d'étain, d'iodoforme, d'iode, de nitrates mercureux, uranique et ferrique, et de fluorure d'étain. En opérant avec 8 kilogrammes d'aniline et 4 1/2 kilogrammes de bichlorure d'étain anhydre, ils ont obtenu, en 20 minutes, une masse miellense d'un rouge vif.

En chauffant à l'ébullition, pendant une heure, 4 kil. 2 d'aniline avec 2 kil. 3 de nitrate mercureux, ils produisirent une substance à peu près sirupeuse d'un rouge violacé.

Ils préparèrent enfin la matière colorante au moyen de l'acide arsénique, et constatèrent que, dans cette circonstance, l'acide arsénique n'était point réduit à l'état d'acide arsénieux, et que la presque totalité de l'aniline se transformait en fuchsine.

Leur manière de voir, relativement à la formation des matières colorantes dérivées de l'aniline, est la suivante :

La fuchsine, ou matière colorante rouge, n'est point un produit d'oxydation de l'aniline, mais elle résulte d'un simple changement d'état moléculaire provoqué par l'agent chimique variable qu'on met en présence de l'aniline. Pour que ce changement d'état moléculaire ait lieu, il faut l'emploi d'une température de 180 à 200°. (Nous pensons qu'on a donné trop d'importance à cette question de température. — E. K.)

L'indisine, ou matière colorante violette, est, au contraire, un produit résultant de l'oxydation de l'aniline, et dont la formation est jusqu'ici toujours accompagnée de la production d'une forte proportion de matière résineuse.

De là résulte qu'en employant des corps non oxydants, on n'obtient que de la fuchsine, tandis que l'emploi de corps oxydants, lorsqu'il entraîne à sa suite une véritable oxydation de l'aniline, provoque la formation d'indisine en quantité plus ou moins considérable, mais qui, même dans les circonstances les plus favorables, est toujours relativement très-faible.

Pour constater l'identité de la fuchsine et de l'azaléine, MM. Persoz, Salvétat et de Luynes en firent usage pour teindre de la soie, où ils obtinrent les mêmes nuances, et pour préparer des couleurs vapeur. Dans ce dernier cas, les deux matières dissoutes dans l'esprit de bois donnèrent des résultats différents, tandis que, délayés dans l'acide acétique, qui atténue les effets du chlorure d'étain accompagnant la fuchsine, les résultats tinctoriaux furent trouvés semblables.

Ils cherchèrent ensuite à isoler les matières colorantes pures renfermées dans la fuchsine et dans l'azaléine, en employant la méthode suivante :

On délaie chacun des produits dans six à sept fois son volume d'alcool, et on filtre pour séparer les parties insolubles ; dans chacune des solutions alcooliques on verse une dissolution d'ammoniaque pure, jusqu'à ce que la liqueur cesse de précipiter et devienne incolore ou tout au plus légèrement ambrée.

Enfin, on filtre pour séparer les matières insolubles, qui consistent en oxyde stannique lorsqu'on a affaire à la fuchsine, et en résine, avec une certaine quantité de matière violette, lorsqu'on opère avec l'azaléine.

Les liqueurs ammoniacales renferment la totalité de la matière colorante. On les sature par de l'acide acétique, et on y verse une solution saturée de bichromate potassique, qui produit un précipité rouge qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave.

Le lavage doit se faire avec précaution, parce que tant que la liqueur et les eaux de lavage sont chargées de matières salines, le précipité ne se dissout pas sensiblement ; mais aussitôt que l'eau sort exempte de sels, on voit la liqueur devenir d'abord rouge orangé, en raison des dernières traces de bichromate potassique, et enfin rouge groseille pur.

A partir de ce moment, si on lave à l'eau chaude, on obtient des dissolutions chargées de matière colorante pure et tout à fait identique, quelle que soit l'origine du produit.

En effet, on peut teindre avec une liqueur quelconque, sans avoir à constater ces différences dans la nuance bleutée qui caractérise certains produits, comme par exemple l'azaléine. A l'ammoniaque on peut substituer la baryte, la chaux en dissolution, à froid, mais surtout à chaud.

Les rapporteurs insistent sur cette circonstance que, sans contester que la matière colorante rouge puisse, dans certains cas, jouer le rôle de base, elle remplit non moins souvent, et peut-être plus souvent le rôle d'acide. En effet, sous l'influence des acides, la fuchsine, ou plutôt l'*acide fuchsique* peut toujours teindre, car, dans ces circonstances, il est libre et apparaît avec toutes ses propriétés. Au contraire, l'acide fuchsique combiné aux bases puissantes : potasse, soude, ammoniaque, etc., forme des combinaisons incolores ; il ne teint plus et il faut l'intervention d'un acide pour le *déplacer* et pour lui rendre son aptitude à se combiner avec les fibres textiles. L'acide fuchsique se comporte donc, dans ces circonstances, exactement comme le fait la carthamine ou plutôt l'acide carthamique.

La solution aqueuse de la matière colorante pure, obtenue d'après la méthode décrite, se comporte avec les réactifs de la manière suivante :

Les alcalis caustiques, les carbonates alcalins en opèrent la décoloration, soit à froid, soit à chaud, mais sans détruire la couleur, car celle-ci reparaît à volonté, moyennant l'intervention d'une quantité convenable d'acide.

Le chlorure platinique trouble à peine ces dissolutions; mais, au bout d'un certain temps, il se forme un précipité pourpre violacé.

Le chlorure aurique donne spontanément un précipité pourpre foncé.

Le sulfocyanure potassique ne produit d'abord rien ; au bout d'un certain temps, on voit apparaître un précipité couleur pourpre de Cassius.

Le chlorure stanneux, à froid, décolore presque complétement la solution ; à chaud, elle affecte une couleur rosée lie de vin, et si alors on y verse quelques gouttes d'acétate sodique, il se forme à l'instant un précipité de laque rose.

Le chlorure stannique modifie déjà à froid, d'une manière notable, la couleur de la dissolution ; à chaud, l'altération est bien plus prononcée, car on ne peut précipiter de la liqueur qu'une laque rosâtre et sale.

Le manganate et l'hypermanganate potassiques ne donnent lieu à aucun précipité ; cependant il y a altération de la matière colorante, qui passe au fauve.

L'hyposulfite sodique fait virer la nuance rouge cerise à une nuance violacée.

Le chlore blenit d'abord et décolore ensuite.

Le chlorure de chaux décolore partiellement à froid, et détruit la matière colorante à chaud; le chlorure stanneux ne peut plus faire reparaître la couleur.

Les sels saturés à base alcaline précipitent la liqueur lorsqu'elle est très-concentrée ; l'action est la même que celle de la précipitation du carmin d'indigo et du savon sous l'influence de certaines matières salines.

L'acide sulfureux décolore la solution; mais l'intervention d'un agent oxydant, employé avec précaution, permet de faire renaître la couleur.

La matière colorante purifiée de la solution obtenue par la fuchsine ne contient pas de chlore, et, d'après le rapport, quelle que soit l'origine de la matière rouge, elle renferme toujours environ 70 0/0 de carbone et 13 0/0 d'azote.

Enfin les rapporteurs signalent les différences suivantes entre la matière colorante rouge, ou fuchsine, et la matière colorante violette, ou indisine.

La fuchsine se dissout dans l'ammoniaque, l'indisine y est insoluble.

La fuchsine se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur jaune, l'indisine avec une couleur bleue.

La fuchsine est décolorée par l'acide sulfureux, l'indisine n'est pas altérée.

Enfin l'indisine étant le résultat de l'oxydation de l'aniline, qui est aussi un des dérivés de l'indigo, conserve avec ce dernier corps des analogies qui sont telles, qu'oubliant pour un instant que l'indisine est une couleur violette, on pourrait la prendre pour l'indigo, en réalisant sur elle tous les phénomènes de réduction et d'oxydation qu'on obtient si facilement avec l'indigo.

Nous avons relaté la méthode de traitement et de purification des matières colorantes rouges commerciales (fuchsine, azaléine), et les réactions identiques que les solutions aqueuses colorées en résultant ont offertes, avec les réactifs principaux, à MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, parce qu'elles constituent une addition très-précieuse et de beaucoup de valeur à nos connaissances sur les dérivés colorés de l'aniline.

Nous relaterons de même avec soin, lorsque nous arriverons aux questions de teinture et d'impression, les réactions présentées par les fibres textiles teintes en rouge d'aniline.

Nous croyons cependant devoir mentionner ici que la méthode de purification citée ne nous paraît pas à l'abri de toute objection, eu égard au but qu'elle devait atteindre, c'est-à-dire de prouver l'identité de la matière colorante rouge de la fuchsine et de l'azaléïne.

Il est hors de doute que les solutions aqueuses finales renfermaient la même matière colorante; mais il est permis de se demander si ce résultat n'est pas la conséquence de l'emploi d'agents altérants aussi énergiques, comme l'est, par exemple, le bichromate de potasse. Les matières colorantes rouges dérivées de l'aniline en solution aqueuse sont très-sensibles à l'action des corps oxydants : c'est ce que prouvent les réactions observées avec les manganate et hypermanganate potassiques, le chlore, le chlorure de chaux.

Ne serait-il pas possible que des matières colorantes rouges non identiques, mais possédant une composition et des propriétés qui les rapprochent extrêmement, puissent fournir comme résultat de l'action d'un réactif altérant énergique, un seul et même composé? Ne serait-il pas possible que la matière colorante rouge des solutions ainsi obtenues fût une nouvelle matière rouge, formée aux dépens de la fuchsine et de l'azaléine, de la même manière pour mieux faire comprendre notre pensée) que l'acide oxalique est formé par l'action du même agent oxydant sur l'amidon, la dextrine et les différentes espèces de sucre?

Nous nous permettons de soumettre cette réflexion à l'appréciation de MM. les rapporteurs, en leur faisant remarquer en même temps que leur matière colorante purifiée était modifiée déjà à froid d'une manière notable par le chlorure stannique, et que ce réactif l'altérait d'une

manière beaucoup plus prononcée à chaud, tandis qu'il paraît bien prouvé que la fuchsine brute n'est nullement altérée, ni à chaud, ni à froid, par le même réactif, puisqu'elle a été formée par lui, sous son influence, et que le chlorure stannique se trouve dans tous les bains de teinture de fuchsine.

Nous pensons qu'il aurait été préférable d'éviter l'emploi de tout réactif altérant, et de ne faire usage, pour la purification et l'isolement de la matière colorante rouge, que de corps neutres, comme le sulfure de carbone, la benzine, l'alcool, d'après un procédé analogue à celui indiqué par M. Schneider (*Répertoire de chimie appl.*, sept. 1860, p. 294).

Ce procédé est le suivant :

Purification de l'azaléine et de la fuchsine, par M. F. Schneider,

Professeur de chimie à Mulhouse.

1re Opération. *Lavage.* — On met dans une capsule ou mortier 300 grammes d'azaléine brute. On y ajoute 300 à 400 grammes d'eau froide et on broie le tout pendant dix minutes. On laisse déposer pendant une heure et puis on décante l'eau qui surnage; elle est toujours chargée d'un peu de matière colorante qui est perdue. Cette opération a pour but de débarrasser l'azaléine des sels d'aniline et de mercure qui l'accompagnent toujours en plus ou moins grande quantité. On répète ce lavage au moins six fois.

2e Opération. — Quand l'azaléine lavée est débarrassée le mieux possible de l'eau de lavage, on y ajoute 300 grammes de sulfure de carbone pur; on broie au moins pendant dix minutes, décante et rejette le sulfure de carbone chargé d'une certaine quantité de goudron, et répète cette opération tant que ce liquide se colore. Au commencement de l'opération, la matière colorante devient très-gluante et le broyage est difficile; peu à peu, la substance devient plus sèche et même pulvérulente, et quand, après dix minutes de broyage, elle ne cède plus rien au sulfure, on la jette sur un filtre, et après qu'elle est bien égouttée, on la fait sécher à l'air après l'avoir pulvérisée dans un mortier. Dans cet état, la poudre s'agglomère encore facilement par le repos. Nous avons répété cette opération jusqu'à huit fois.

3e Opération. — On réduit en poudre impalpable la matière obtenue de l'opération précédente, et on la traite par la benzine pure. On commence par broyer dans le mortier avec 200 grammes de benzine, comme l'on a fait pour le sulfure de carbone, et tant que ce véhicule se colore. Mais la matière étant devenue pulvérulente, après l'avoir broyée avec la benzine dans le mortier, on verse le tout dans un flacon que l'on bouche bien et qu'on agite ensuite fortement huit ou dix fois dans l'espace de six ou sept heures. — On jette de nouveau sur un filtre, laisse égoutter et lave avec un peu de benzine fraîche, verse dans le flacon et ainsi de suite, tant que la benzine se colore en brun. Il faut répéter cela sept ou huit fois. — Quand la benzine reste complétement incolore en présence de la poudre colorante, on filtre de nouveau et fait sécher la poudre à l'air. Dans cet état, elle ne doit plus s'agglomérer par le repos.

4e Opération. — On met dans un mortier 40 grammes de poudre sèche, et après l'avoir réduite en poudre impalpable, on la traite par 400 grammes alcool 3/6 pur. On ajoute le quart de l'alcool à la poudre et on agite avec une baguette; au bout de quelques minutes, on verse la partie liquide dans un flacon de deux litres, et on verse un nouveau quart de l'alcool dans le mortier; on décante comme il a été dit et ainsi de suite, pour les deux autres quarts de l'alcool; toute la matière colorante doit être dissoute. Après avoir bien agité le flacon pour rendre la dissolution complète, on y verse 440 grammes eau distillée froide. Toutes les matières étrangères et une partie notable de la couleur même deviennent insolubles. On agite fortement de temps en temps et on laisse reposer jusqu'au lendemain. — On filtre ensuite la masse; le liquide filtré passe parfaitement limpide et ne dépose plus rien, quel que soit le temps pendant lequel on le conserve dans un flacon bouché. La liqueur est versée dans une capsule et évaporée au bain-marie à peu près aux 5/6, et on laisse refroidir jusqu'au lende-

main. On décante les eaux mères qui, étant chargées de matière colorante pure, sont ajoutées à une nouvelle opération. On trouve au fond de la capsule une pellicule cristalline parsemée de paillettes brillantes; on laisse le tout sécher d'abord à l'air pendant deux jours, et l'on finit au bain-marie.

Fuchsine. — Comme la matière colorante de la fuchsine est beaucoup plus soluble dans l'eau que celle de l'azaléine, il est bon de prendre pour le lavage (1re opération) de l'eau à la glace : on perdra moins de matière colorante.— La masse lavée est ensuite épuisée par l'alcool, qui laisse de 30 à 40 °/₀ de résidu insoluble. La dissolution alcoolique est évaporée ou *distillée* à siccité. Le produit sec est ensuite traité comme il a été dit pour l'azaléine.

Le mémoire de M. Wilm et le rapport très-complet et très-intéressant présenté à la Société industrielle de Mulhouse par M. Scheurer-Kestner ont surtout pour objet l'étude du *violet d'aniline.* Nous en extrayons les faits les plus saillants.

Le violet d'aniline fut obtenu par le bichromate de potasse, le peroxyde de manganèse, mais de préférence par l'hydrochlorate d'aniline additionné d'une dissolution de chlorure de chaux. Le précipité violet est accompagné d'une matière colorante brune et d'un corps résineux. La matière brune est la plus abondante et reste en plus grande partie en dissolution dans l'eau mère; elle teint directement la soie et la laine en brun-marron; elle est, du reste, facile à séparer de la partie violette, cette dernière étant insoluble dans les dissolutions alcalines, tandis que la matière brune s'y dissout très-facilement.

Le corps résineux est insoluble dans l'eau, l'alcool faible et l'acide acétique; il se dissout, au contraire, fort bien dans l'alcool pur, le sulfure de carbone, l'éther, la benzine. On peut, en lavant le mélange résineux avec l'un des véhicules ci-dessus, sauf l'alcool, débarrasser la matière violette de la partie résineuse. Le violet d'aniline est soluble sans résidu dans l'eau bouillante, dans les alcools méthylique et éthylique, l'acétone, les acides acétique, tartrique, sulfurique, chlorhydrique, l'aniline, la glycérine. La solution alcoolique, évaporée au bain-marie, forme des plaques douées de reflets métalliques et verts.

Le violet d'aniline est précipité par l'eau de toutes ces dissolutions, surtout si l'eau est chargée de sels alcalins neutres, d'alcalis caustiques et même de sels métalliques. Dans ce dernier cas, il ne se forme pas de laques, c'est-à-dire que la matière colorante violette ne se combine pas aux oxydes métalliques.

La dissolution alcoolique violette décolorée par l'eau chlorée est ramenée par l'acide sulfureux; elle ne peut être décolorée par l'acide sulfureux et les sulfites, mais par l'action réunie de zinc et d'acide sulfureux. Le chlore ramène la coloration primitive, mais qui cependant a subi une altération, car elle vire maintenant au rouge et ne peut plus être ramenée à la teinte violette bleue.

Le violet d'aniline, projeté sur une plaque métallique fortement chauffée, paraît se volatiliser en produisant des vapeurs rouges. M. Scheurer a essayé d'obtenir par sublimation dans le vide des cristaux de violet d'aniline; mais dans cette opération, de même que sous la pression atmosphérique, cette matière colorante se décompose en aniline, entraînant une partie de violet non altéré, et en un abondant dépôt de charbon difficile à brûler. Il ne se forme pas trace de cristaux.

En faisant bouillir le violet d'aniline avec de l'acide nitrique faible, le mélange jaunit rapidement; on obtient un dépôt rouge pulvérulent peu soluble dans l'eau, et qui augmente par l'évaporation de la dissolution.

Le violet d'aniline, pur et exempt de matières brunes et résineuses, est fort soluble dans l'acide acétique. Une dissolution pareille, abandonnée à elle-même pendant quelque temps, se couvre de plaques à texture cristalline, et le fond de la capsule se tapisse de petits cristaux. Pour réussir, il faut faire usage d'acide acétique très-concentré. Ces cristaux constituent

des prismes allongés, souvent accolés en croix, de grosseur variable, suivant la concentration et le volume des liqueurs. M. Scheurer en a obtenu ayant 15 à 20 dixièmes de millimètre de longueur et 5 à 10 d'épaisseur. Pour les débarrasser de l'eau mère, on les jette sur un filtre et on les lave avec de l'eau légèrement ammoniacale, afin d'éviter la dissolution de la matière qui est soluble dans l'eau pure.

Ainsi purifiés et séchés, ces cristaux sont d'une nuance plus verte, plus brillante que celle de la masse amorphe obtenue par l'évaporation des liqueurs alcooliques; ils ne retiennent pas d'acide acétique combiné.

Le violet d'aniline avait donné à M. Wilm des nombres dont il tirait la formule $C^{36} H^{17} N^{3} O^{2}$, et il exprimait la réaction qui lui donne naissance par l'équation :

$$\underset{\text{Aniline.}}{3\,(C^{12} H^{7} N)} + 6\,O = \underset{\text{Violet d'aniline.}}{C^{36} H^{17} N^{3} O^{2}} + 4\,HO.$$

Les analyses de M. Scheurer-Kestner lui ont, au contraire, fait trouver plus probable la formule $C^{30} H^{14} N^{2} O^{2}$, d'après laquelle la réaction qui donne naissance au violet d'aniline s'exprimerait par l'équation :

$$\underset{\text{Aniline.}}{5\,(C^{12} H^{7} N)} + O^{8} = \underset{\text{Violet d'aniline.}}{2\,(C^{30} H^{14} N^{2} O^{2})} + NH^{3} + 4\,HO.$$

Cette manière de voir semblerait confirmée par le travail de M. Piria sur les naphtionates. La naphtaméine, produit de l'oxydation de la naphtalidine, serait à cette dernière base ce que le violet d'aniline, l'indisine, que M. Scheurer propose de nommer *phénaméine*, est à l'aniline. M. Piria avait remarqué qu'en oxydant la naphtalidine par un sel ferrique, il se forme un précipité violet de naphtaméine, tandis que le liquide surnageant contient de l'ammoniaque et un sel ferreux.

Les sels ferriques transforment également les sels d'aniline en violet d'aniline ou phénaméine; mais M. Scheurer-Kestner n'a pu reconnaître la présence d'ammoniaque; il pense que l'azote et l'hydrogène manquants se retrouvent peut-être dans les produits secondaires qui accompagnent la préparation du violet d'aniline.

Pour avoir quelques données à cet égard, M. Scheurer-Kestner a déterminé la quantité de chlorure de chaux nécessaire à la transformation du sel d'aniline en phénaméine.

Il trouve que 100 grammes d'aniline exigent une quantité d'oxygène capable de transformer 75 gr. d'acide arsénieux en acide arsénique, ce qui fait 12 gr. d'oxygène. L'équivalent de l'aniline étant 93 et celui de l'oxygène 8, on voit qu'il faut sensiblement 1 1/2 équivalent d'oxygène sur un d'aniline.

Pour compléter ces notions relatives au violet d'aniline, nous y ajouterons l'extrait d'un mémoire de M. Williams sur le bleu de chinoline, la chinoline ou quinoléine, quoique non homologue avec l'aniline, présentant néanmoins une grande analogie de propriétés avec cette dernière.

Préparation du bleu de chinoline, par M. G. Williams.

(*Chemic. News*, vol. II, n° 46, oct., p. 219.)

Cette préparation promet un emploi avantageux aux grandes quantités de cinchonine (alcaloïde sans propriétés fébrifuges) qui s'accumulent dans les fabriques de sulfate de quinine.

Tant que le prix de la cinchonine ne dépassera pas 20 à 25 francs le kilog., son emploi pour la fabrication d'une matière colorante violette ou bleue pourra être industriel.

La cinchonine distillée avec un excès de soude caustique produit 65 °/₀ de son poids de chinoline brute, renfermant, en outre, de la lépidine, de la cryptidine et au moins deux autres bases encore inconnues homologues de la chinoline, outre du pyrrol et un certain nombre d'alcaloïdes appartenant à la série de la pyrridine.

L'eau qui accompagne ces bases huileuses est chargée d'ammoniaque et de bases analogues solubles dans ce véhicule. On rectifie, et ce qui passe au-dessus de 190° peut être utilisé.

A une partie de chinoline rectifiée, on ajoute 1 partie 1/2 d'iodure d'amyle, et on fait bouillir pendant dix minutes. L'iodure d'amyle est obtenu au moyen de l'huile de fusel (huile de vin, de pomme de terre, alcool amylique) rectifiée, sur laquelle on fait réagir de l'iode et du phosphore.

A cet effet, on fait dissoudre par petites parties 4 portions d'iode dans 7 parties d'alcool amylique, et avant chaque nouvelle addition d'iode, on introduit dans le liquide un morceau de phosphore, jusqu'à ce que la liqueur soit presque entièrement décolorée. Le produit ainsi obtenu possède une consistance huileuse et exhale à l'air d'abondantes vapeurs d'acide iodhydrique. On le distille en mettant de côté les premières portions. L'iodure d'amyle passe entre 120 et 160°. On le lave avec un peu d'eau pour enlever de l'acide hydriodique qu'il contient encore; on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu et on le rectifie de nouveau. Le produit, qui distille à 146°, est l'iodure amylique le plus pur. C'est le composé ainsi obtenu qu'on fait réagir sur la chinoline.

Le mélange bouillant de chinoline et d'iodure d'amyle, qui, d'abord était jaune-paille, se colore en brun-rouge foncé, et se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline.

Le produit cristallisé est traité à l'ébullition par six fois son poids d'eau, et la solution est filtrée à travers du papier. Cette dernière est placée dans une capsule en porcelaine ou en fonte émaillée et soumise à une faible ébullition, en même temps qu'on y ajoute peu à peu de l'ammoniaque liquide de 0,880 p. sp. étendue de son volume d'eau. Il est avantageux de faire bouillir doucement pendant environ une heure, l'évaporation du liquide étant compensée par l'addition successive de l'ammoniaque.

On laisse refroidir, et la matière colorante se trouve précipitée presque en totalité. On décante la liqueur incolore et on recueille sur un filtre une masse d'apparence résineuse, qui se dissout avec facilité dans l'alcool, formant ainsi une solution d'un pourpre-bleu très-riche, et qui peut être directement employée.

On modifie ce procédé lorsqu'on veut obtenir une nuance bleue plus pure. A cet effet, au lieu d'ajouter de l'ammoniaque à la liqueur aqueuse bouillante (qui renferme l'iodure d'amyle-chinoline), on y ajoute graduellement une solution aqueuse de potasse caustique, renfermant 1/5 de son poids de potasse hydratée fondue. Le liquide alcalin est ajouté peu à peu, toujours en entretenant l'ébullition, jusqu'à ce que la potasse employée corresponde en équivalents aux 3/4 de l'iode contenu dans l'iodure d'amyle.

On fait encore bouillir pendant 15 minutes et on filtre pour séparer une matière résineuse; la solution présente une couleur bleue très-riche, ayant à peine une légère teinte rouge.

Si l'on ajoute 1/4 de solution potassique caustique en plus, il se précipite à l'aide d'une légère ébullition une masse noire, renfermant toute la matière colorante rouge qui pouvait encore rester mélangée à la matière colorante bleue.

Cette masse, recueillie et dissoute dans l'alcool, fournit une solution d'une couleur pourpre très-nourrie, mais virant fortement sur le rouge. En filtrant cette solution alcoolique, il reste sur le filtre un magma d'une teinte foncée, soluble dans la benzine, et qui présente quelquefois une magnifique couleur verte émeraude. Cette matière colorante verte ne se produit pas toujours, mais M. Williams n'a jamais vu manquer la préparation de la matière colorante pourpre ou bleue.

Quant au rendement, 1 partie de chinoline et 1 partie 1/2 d'iodure d'amyle fournissent 23 parties de matière colorante bleue liquide, renfermant 4 °/₀ de substance bleue sèche.

Un volume de rouge d'aniline et deux volumes de bleu de chinoline fournissent des nuances violettes tirant sur le bleu extrêmement belles. La soie et la laine teintes en cette nouvelle matière colorante résistent assez bien au savonnage.

Ce qui renchérit surtout cette préparation, c'est l'emploi de l'iode; mais M. Williams espère qu'on trouvera moyen de substituer à l'iodure d'amyle l'emploi du chlorure ou du sulfate. L'iode n'est d'ailleurs nullement perdu : il reste combiné soit à l'ammoniaque, soit à la potasse, et peut en être retiré par des procédés bien connus, par exemple en précipitant les solutions d'iodure d'ammonium ou de potassium par du sulfate de cuivre mélangé de sulfate de fer, et dégageant ensuite l'iode de l'iodure cuivreux ainsi obtenu, ou bien en ajoutant à la solution ammoniacale un petit excès de chaux chassant l'ammoniaque par l'ébullition, et précipitant l'iode des iodures potassiques ou calciques par un courant de chlore, etc.

Le procédé de M. Williams rentre dans le procédé général du même auteur, que nous avons déjà décrit en parlant de la préparation des rouges et violets d'aniline au moyen des composés amyliques.

Au lieu de rendre compte séparément du second mémoire de M. Béchamp et de celui de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, nous croyons plus utile de les réunir ou plutôt de les mettre directement en opposition. En effet, les résultats obtenus par ces chimistes, loin de se compléter et de s'appuyer mutuellement, se contredisent à tel point, qu'il est impossible de les concilier. En outre, les contradictions se rapportent non à des détails secondaires, mais à des faits principaux ; là où M. Béchamp dit blanc, MM. Persoz, de Luynes et Salvétat disent noir, et si les observations de ces derniers sont justes et exactes, celles de M. Béchamp doivent être fausses et erronées, *et vice versâ*.

M. Béchamp commence par rappeler ses lois de formation, lois qui, à notre avis, sont passablement compromises ; probablement leur auteur le sentait également, car, après avoir répété que les sels à acides oxydants (chlorique, nitrique, etc.) et à bases irréductibles sont impropres à oxyder l'aniline pour engendrer la fuchsine, il ajoute :

« Mais il y a là un fait de statique chimique intéressant, que j'ai poursuivi et qui me paraît avoir quelque valeur pour juger de la constitution intime des combinaisons salines.

« L'acide nitrique fumant altère profondément l'aniline. On devait s'attendre, d'après cela, que l'acide nitrique ne pourrait pas coexister avec cette base à une température élevée. J'ai cependant fait voir que le nitrate mercureux cristallisé cédait, à 180° et même à 190°, tout son acide à l'aniline pour faire du nitrate, tandis que sa base, en oxydant une partie de l'aniline, engendrait de la fuchsine et autres matières colorantes, abandonnant ainsi tout son mercure à l'état métallique. Le nitrate d'aniline, que l'on peut préparer plus facilement qu'on ne l'a cru, se dissout dans l'aniline à l'aide de la chaleur et se recristallise par le refroidissement. On peut faire bouillir cette dissolution sans décomposer le nitrate. Ce n'est que lorsque l'aniline est presque tout entière dégagée, que le nitrate, réagissant sur lui-même vers 200°, engendre plusieurs produits d'altération parmi lesquels se trouvent la base rouge et la combinaison violette. Mais cette action n'est que secondairement comparable à celle des agents vrais générateurs de la fuchsine. »

Nous partageons complétement l'opinion de M. Béchamp, qu'en partant des données renfermées dans l'expérience de M. Hofmann avec le chlorure de carbone et dans le brevet de MM. Franc et Renard sur la formation de la fuchsine avec les chlorures anhydres, il n'était guère possible de prévoir que des oxydants aussi énergiques que les nitrates de mercure et l'acide nitrique libre pourraient produire les réactions que nous avons relatées. Certainement, connaissant d'un côté la production de l'indisine par le chlore humide, le bichromate de potasse, le manganate et l'hypermanganate de potasse, les suroxydes de manganèse et de plomb, et de l'autre celle de la fuchsine par les chlorures anhydres, si l'on avait demandé *à priori* quelle sera l'action des nitrates de mercure et de l'acide nitrique su r l'aniline, on aurait répondu, en raisonnant par analogie, que dans ces derniers cas il devait se former de l'indisine. Cela arrive en effet : il se forme une certaine quantité d'indisine ; mais c'est là précisément le mérite de MM. Gerber-Keller, Lauth et Depouilly d'avoir montré qu'il se formait en même temps, et en quantité prédominante, une magnifique couleur rouge, présentant des caractères analogues à ceux de la fuchsine, une matière colorante tout auss susceptible d'être appliquée avec succès dans la teinture, et offrant même souvent de notables avantages sur la fuchsine.

Dans la préparation de l'azaléïne par M. Gerber-Keller et du rouge d'aniline par MM. Lauth et Depouilly, se rencontrent les faits cités par M. Béchamp. En effet, on n'a qu'à répéter l'action du nitrate de mercure sur l'aniline, pour s'apercevoir immédiatement que la réduction de l'oxyde de mercure n'est pas accompagnée d'un dégagement d'acide nitrique. Cet acide devenant cependant libre, par suite de la réduction de la base avec laquelle il était combiné, devait nécessairement s'unir à l'aniline en présence de laquelle il se trouvait, ou bien donner naissance à des réactions particulières très-intéressantes et très-importantes au

point de vue de la matière colorante, réactions qui caractérisent l'originalité de ce procédé et sur lesquelles nous reviendrons plus tard.

D'un autre côté, la facilité de préparation du nitrate d'aniline et la stabilité de ce sel, à une température même assez élevée, résultent bien du procédé de MM. Lauth et Deponilly, dont l'exécution a nécessité la préparation en grand et le maniement de quantités considérables de nitrate d'aniline.

M. Hofmann avait d'ailleurs également montré déjà, en 1843 (*Ann. der Chem. und Pharm.*, XLVII. p. 60), que le nitrate d'aniline pouvait non-seulement être fondu, mais même volatilisé sans décomposition, en le chauffant avec précaution. Les faits sont donc incontestables; mais il n'en est pas de même de leur interprétation.

M. Béchamp prétend avoir démontré que le nitrate mercureux cristallisé cédait à 180° et même à 190° tout son acide à l'aniline pour faire du nitrate, *tandis que sa base, en oxydant une partie de l'aniline, engendrait de la fuchsine*. Donc, d'après M. Béchamp, c'est la réduction de l'oxyde de mercure qui est la cause de la formation de la matière colorante rouge; et l'acide nitrique n'y prend aucune part et ne fait qu'assister, pour ainsi dire en spectateur, à cette formation, son rôle se bornant à se combiner à l'aniline.

Mais le procédé de MM. Lauth et Depouilly, dans lequel il n'y a pas d'oxyde réductible et seulement de l'acide nitrique en présence de l'aniline, vient renverser cette explication de fond en comble.

M. Béchamp est obligé de l'avouer cinq lignes plus loin. Il ajoute à la vérité « que cette action n'est que secondairement comparable à celle des agents vrais générateurs de la fuchsine.»

Cette phrase, assez obscure, ne peut pas signifier que le procédé de MM. Lauth et Deponilly ne réussit qu'imparfaitement dans la pratique; car c'est un fait assez bien constaté, qu'industriellement et tant sous le rapport de la qualité que de la quantité des produits, ce procédé est plus avantageux que celui par les chlorures anhydres.

Comme il ne peut y avoir des agents faux générateurs de la fuchsine, l'explication de cette phrase, qui nous paraît la plus naturelle, est celle-ci : que l'action du nitrate d'aniline n'est que secondairement comparable à celle des agents générateurs de la véritable fuchsine, et que, par conséquent, la matière colorante rouge de MM. Lauth et Depouilly n'est pas de la vraie fuchsine, mais une couleur différente.

Avant de continuer la citation du mémoire de M. Béchamp, faisons encore observer, en passant, qu'une température aussi élevée que 180° et 190° n'est nullement nécessaire pour la transformation de l'aniline en azaléïne ou en rouge de Lauth et de Depouilly.

« L'acide nitreux libre régénère l'acide phénique de l'aniline, de la même manière que les acides des amides correspondants. Mais l'acide nitreux en fonction n'agit pas sur elle : on peut impunément faire bouillir l'aniline sur le nitrite de plomb jaune. »

L'action de l'acide nitreux sur l'aniline a été parfaitement étudiée par MM. Hunt (*Sillim. Ann. Journ.* [2] VIII. p. 272), Hofmann (*Ann. d. Chim. et Pharm.* 1850. LXXV. p. 356) et Matthiesen (*Ann. d. Chim. et Pharm.* 1858. CVIII. p. 212), qui ont indiqué toutes les circonstances de la réaction rappelée par M. Béchamp. Si le nitrite de plomb n'a pas transformé l'aniline, cela se comprend aisément : « *Corpora non agunt nisi soluta* », et le nitrite de plomb est tout à fait insoluble dans l'aniline. La fonction y est donc hors de question, et, pour le prouver, nous n'avons qu'à citer la transformation de l'aniline par l'acide nitreux en fonction, c'est-à-dire en combinaison avec une base. En effet, on lit dans Gerhardt (*Chim. org.*, III., p. 83) :

Lorsqu'on met une solution de chlorhydrate d'aniline en contact avec le nitrite d'argent ou le nitrite de potasse, il se dégage beaucoup d'azote, tandis que l'hydrate de phényle (acide phénique) se sépare à l'état de gouttelettes huileuses.

Dans cette expérience, l'acide nitreux n'était point libre, puisque deux sels neutres se trouvaient en présence.

« L'acide chromique est certes un agent qui réagit énergiquement sur l'aniline. Cependant

on peut la distiller sur le chromate et même sur le bichromate, sans qu'il y ait altération des produits. L'action puissante de l'hypermanganate de potasse s'explique par la nature spéciale de son acide. »

Nous pensons que les notions les plus élémentaires de la chimie expliquent parfaitement ces faits. Lorsque deux corps, très-instables pris isolément, ont une affinité énergique l'un pour l'autre, il résulte de leur combinaison un composé qui, dans la grande généralité des cas, présente plus de stabilité. C'est une conséquence de l'affinité chimique.

C'est ainsi que le nitrate d'argent résiste à une température à laquelle l'acide nitrique et l'oxyde d'argent isolés sont décomposés. Dans le cas actuel, nous avons affaire au chromate de potasse, qui n'est pas même décomposé au rouge blanc, et au bichromate potassique, qui peut être fondu au rouge cerise sans perdre son oxygène.

On comprend que ces deux sels, insolubles dans l'aniline anhydre, ne réagissent pas sur cet alcaloïde à 182°, point d'ébullition de l'aniline.

L'hypermanganate de potasse n'est pas d'une nature spéciale différente de celle du chromate. L'acide hypermanganique, de même que l'acide chromique, est un acide métallique oxygéné; tous les deux sont facilement réductibles, avec cette différence que l'acide hypermanganique perd l'oxygène beaucoup plus facilement que l'acide chromique. De même, l'hypermanganate de potasse abandonne l'oxygène à une température bien inférieure à celle à laquelle le chromate de potasse se décompose.

Il n'y a donc rien de surprenant à ce que l'aniline ne puisse être distillée sur l'hypermanganate potassique, tandis qu'elle peut l'être sur le bichromate, et encore moins qu'elle soit décomposée immédiatement par l'acide chromique, qui cède son oxygène à une température peu élevée avec une extrême facilité, et qui en outre, en sa qualité d'acide, tend à se dissoudre dans l'aniline basique.

« Dans le mémoire qui a été présenté à l'Académie, j'ai dit que l'acide arsénique était réduit par l'aniline en produisant de la fuchsine. *Cela n'a pas lieu de surprendre, l'acide arsénique pouvant faire fonction de base dans certains cas. Mais l'acide arsénique en fonction d'acide n'est pas plus réduit que l'acide nitrique par l'aniline* : c'est ainsi qu'elle peut être distillée sur l'arséniate acide de potasse et sur l'arséniate de plomb sans qu'elle s'altère. Si, enfin, on combine l'acide arsénique avec la plus faible des bases irréductibles, avec l'alumine, on trouve, non sans étonnement, que l'acide arsénique n'est pas réduit par l'aniline dans les mêmes conditions et que, par conséquent, il ne se forme pas de fuchsine.

« Mais voici qui est plus remarquable : j'ai formé l'arséniate d'aniline (ce sel nouveau cristallise dans l'alcool, en paillettes brillantes d'une blancheur éclatante) ; il a pour formule :

$$AsO^5,\ 2C^{12}\ H^7N,\ 3HO$$

et j'ai trouvé qu'il se dissolvait à chaud dans l'aniline. Si on le fait bouillir avec un grand excès d'aniline, *son acide n'est pas réduit*, la dissolution ne se colore pas ; il ne se forme pas une trace de fuchsine, même à 190°. L'arséniate cristallisé entre en fusion vers 140° ; à 160° et même à 170° il se colore à peine ; il dégage de l'aniline à 180°, jusqu'à ce que le résidu ait sensiblement la composition de *l'arséniate acide* (AsO^5, C^{12} H^7N, $3HO$) et ce sel, réagissant alors sur lui-même vers 190 ou 200°, fournit de l'eau, de l'acide arsénieux et une quantité de fuchsine libre ou représentée par les produits de sa décomposition, *proportionnelle à celle de l'acide arsénieux formé.* »

Ce qui nous paraît le plus remarquable dans ce paragraphe, c'est que M. Béchamp, sans doute préoccupé par la pensée de défendre ses lois de formation de la fuchsine qu'il sentait fortement compromises, ne se soit pas aperçu de la contradiction flagrante qui existe entre son expérience et ses raisonnements.

Il commence par dire que, si l'acide arsénique est réduit par l'aniline en produisant de la fuchsine, cela provient de ce que cet acide peut faire fonction de base dans certains cas ; mais lu'en fonction d'acide, il n'est pas plus réduit par l'aniline que ne l'est l'acide nitrique.

On ne peut indiquer plus clairement que, dans la réaction qui transforme l'aniline en matière colorante rouge, sous l'influence de l'acide arsénique, ce dernier doit faire fonction de base.

Quelques lignes plus bas, il cite l'arséniate neutre d'aniline, dont l'acide (c'est donc bien l'acide arsénique en fonction d'acide) n'est pas réduit; puis il avoue cependant (trois lignes plus loin) que l'arséniate acide est décomposé, que l'acide arsénique (bien évidemment *à fortiori* en fonction d'acide) est *réduit par l'aniline* en acide arsénieux, ce dernier se produisant en quantité proportionelle à la fuchsine formée.

Pour rendre la contradiction encore plus frappante, M. Béchamp ajoute immédiatement :

« Nous venons de voir qu'un acide oxydant (l'acide arsénique), uni à la plus faible des bases irréductibles, l'alumine, n'était pas réduit par l'aniline. »

N'est-on pas tout à fait en droit de lui dire : Mais non ! vous venez de nous montrer qu'un acide oxydant (l'acide arsénique) uni à une base irréductible des plus faibles, l'aniline (bien évidemment irréductible puisqu'elle ne contient pas d'oxygène), était parfaitement réduit par cette même aniline.

Nous n'insisterons pas davantage, puisque le fait de la réduction de l'acide arsénique en acide arsénieux a été lui-même contesté.

En effet, nous lisons dans le mémoire de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat :

« M. Béchamp, pour justifier encore sa théorie, dit, à propos de la réaction de l'acide arsénique sur l'aniline, qu'il se forme un arséniate acide, « et que ce sel réagissant alors sur « lui-même vers 190° à 200°, fournit de l'eau, de l'acide arsénieux et une quantité de fuchsine « libre ou décomposée proportionnelle à celle de l'acide arsénieux formé. »

« Nous n'avons pas été assez heureux pour saisir cette réduction; car pour nous, ainsi que nous l'avons déclaré, c'est à peine si nous avons pu constater des traces d'acide arsénieux.

« Voici comment nous avons opéré pour déterminer l'état d'oxydation de l'arsenic, après la formation de la fuchsine sous l'influence de cet acide.

« Eclairés par les observations de M. Perkin, qui a démontré la nature complexe du produit qu'on désigne dans le commerce sous le nom d'aniline, et qui a constaté dans ce *mélange la présence de plusieurs bases homologues* (cumidine, xylidine, toluïdine) tout aussi capables de produire des dérivés colorés, nous nous sommes, avant tout, préoccupés dans cette expérience délicate d'obtenir un produit assez défini pour que nos conclusions pussent être vérifiées dans tout état de choses.

« A cet effet, dans un petit appareil distillatoire en verre muni de son récipient, nous avons introduit une certaine quantité d'aniline anglaise, et, sur celle-ci, nous avons fait arriver un courant de gaz chlorhydrique pur et sec; et, pendant la réaction, on a chauffé jusqu'au point où le produit formé sous l'influence de l'acide chlorhydrique se volatilisait. Lorsque les trois quarts environ de l'aniline furent ainsi distillés sous forme de chlorure, il resta dans la cornue un produit d'un jaune verdâtre, opalin, visqueux, exigeant, pour se volatiliser, une chaleur infiniment plus élevée.

« Le chlorure le plus volatil ayant été recueilli fut traité par la chaux, qui mit en liberté un liquide huileux que nous avons rectifié par une nouvelle distillation; il était alors incolore : son point d'ébullition était voisin de 180°.

« C'est ce produit que nous avons considéré comme de l'aniline, et nous l'avons employé sous le poids de 10 grammes avec 12 grammes d'acide arsénique pur préalablement dissous dans 12 grammes d'eau. Le mélange a été chauffé de la température ordinaire à celle de 100°, 120°, 160° et 180°; dans l'espace de sept heures, il s'est transformé en fuchsine, sauf environ 2 grammes qui ont échappé à l'action de l'acide arsénique.

« Le mélange resté dans la cornue, traité par l'eau de chaux tiède, a laissé dissoudre toute la fuchsine; il est resté comme résidu un sel calcaire coloré par de la résine et quelques traces d'indisine qu'on a enlevées à l'aide d'un traitement par l'alcool et l'éther. Si l'on veut purifier

davantage le sel calcaire ainsi obtenu, avant d'en rechercher la nature, il suffit de le dissoudre dans l'acide chlorhydrique faible, qui laisse un peu de matière colorante; on filtre et on précipite par l'ammoniaque. L'un ou l'autre de ces précipités calcaires, dissous dans l'acide chlorhydrique, forme des liqueurs dans lesquelles l'hydrogène sulfuré est sans action immédiate; ce n'est qu'au bout d'un certain temps qu'il se produit un trouble blanc jaunâtre. Ce trouble caractérise le sulfide arsénique. Si, au contraire, on traite préalablement ces mêmes liqueurs par trois ou quatre fois leur volume d'une dissolution concentrée d'acide sulfureux, et qu'on les porte à l'ébullition de manière à chasser complétement cet agent réducteur, elles précipitent abondamment par l'hydrogène sulfuré en jaune clair, coloration caractéristique du sulfide arsénieux $As\,S^3$ (orpiment).

« Tels sont les faits qui nous ont conduits à ne pas regarder l'acide fuchsique comme le produit d'une oxydation. La réaction qui l'engendre n'est pas de même ordre que celle qui conduit à l'indisine, la matière violette obtenue par M. Perkin.

« Quant à l'indisine, nous ferons remarquer qu'elle ne constitue que les 4/100 du poids de l'aniline employée pour la former; elle pourrait donc fort bien n'être qu'un produit accessoire de l'oxydation de l'aniline du commerce par les différents agents oxydants. »

Une pareille divergence dans l'observation des faits est bien difficile à expliquer; car d'un côté MM. Persoz, de Luynes et Salvétat décrivent leur expérience avec tant de méthode et de clarté, qu'il est presque impossible d'admettre qu'ils aient pu commettre une erreur, et, d'un autre côté, M. Béchamps annonçant que de l'arsénieux se formait en *quantité proportionnelle* à la fuchsine engendrée, a dû faire non-seulement des essais qualitatifs, mais encore des expériences et analyses quantitatives.

Mais continuons l'analyse critique du mémoire de ce chimiste :

« Prenons maintenant un acide non moins oxydant, l'acide nitrique, et unissons-le avec la moins puissante des bases réductibles, en même temps que la plus stable, le peroxyde de fer, chauffons ensuite à 180° ou 190° ce nitrate de fer, avec un excès d'aniline, et nous constaterons qu'il s'est formé du nitrate d'aniline, du protoxyde de fer et de la fuchsine.

« Les bases réductibles, libres ou hydratées, réagissent difficilement sur l'aniline. Cependant si l'on fait digérer à 100°, pendant trente heures, le bioxyde de mercure récemment précipité avec l'aniline, il y a réduction; et si l'on porte la température à 190° ou 200°, on obtient une masse brune d'où l'eau bouillante extrait de la fuchsine. L'hydrate d'oxyde d'argent est plus facilement réduit. Les oxydes libres n'agissent pas aussi régulièrement que lorsqu'ils sont en fonction de base. J'ai obtenu, en faisant digérer l'oxyde mercurique récemment précipité avec des dissolutions aqueuses de sulfate et de nitrate d'aniline, des combinaisons cristallines, incolores et insolubles dans l'eau.

« Lorsqu'on les fait bouillir avec l'aniline, il se forme de la fuchsine, et le mercure se réduit à l'état métallique. Toutes choses égales d'ailleurs, le sulfate et le nitrate d'aniline seraient sans action. »

Ces expériences semblent démontrer, contrairement à l'opinion de M. Persoz, que l'oxyde de mercure joue un rôle actif dans la préparation de l'azaléine par le procédé de M. Gerber-Keller, et qu'il concourt à la formation de la matière colorante rouge. D'après M. Persoz, toute oxydation de l'aniline ne peut donner naissance qu'à de l'indisine ou à des matières résineuses, mais jamais à la matière colorante rouge.

Ici, au contraire, M. Béchamp a observé la formation de la matière colorante rouge par l'action de l'oxyde de mercure seul sur l'aniline. On doit donc en conclure que les nitrates mercureux et mercurique, chauffés avec l'aniline, engendrent l'azaléine par une double cause : d'abord par la réduction de l'oxyde de mercure, et ensuite, comme cela a lieu dans le procédé de MM. Lauth et Depouilly, par l'influence de l'acide nitrique.

Par la même raison, nous pensons que les combinaisons cristallines incolores et insolubles dans l'eau auraient fourni la matière colorante rouge, non-seulement en les faisant bouillir

avec de l'aniline seule, mais aussi avec le nitrate d'aniline, puisque ce dernier est capable de l'engendrer tout seul, et que cette réaction n'est nullement empêchée par l'oxyde de mercure.

Du reste, M. Hoffmann a déjà mentionné, en 1843, l'oxydation des sels d'aniline par la réduction de sels à bases oxydantes; et dans son mémoire on trouve l'expérience corrélative de celle de M. Béchamp avec le nitrate ferrique et l'aniline. En effet, M. Hoffmann, en mélangeant du sulfate d'aniline avec du sulfate ferrique, a obtenu un liquide rouge foncé; l'aniline s'oxydait et le mélange laissait déposer au bout de quelque temps des cristaux de sulfate ferreux.

« D'après ces faits, il est impossible de n'être pas frappé de l'importance qu'il faut attacher à la fonction qu'a prise un corps, pour saisir le jeu des réactions qu'il provoque ou dont il est l'objet. Les faits nous montrent, en quelque sorte, l'indépendance relative de la base et de l'acide dans les sels. L'aniline décompose les sels sur lesquels elle agit régulièrement en commençant par la base; ce n'est jamais que par une action secondaire que l'acide peut lui-même être attaqué. Il en est absolument de même dans l'action de la pile, où l'acide n'est décomposé ou attaqué que consécutivement à la décomposition de la base. »

Nous avouons ne pouvoir comprendre ce que M. Béchamp entend par l'indépendance relative de la base et de l'acide dans les sels. Ses observations sur l'acide nitreux en fonction, et sur les chromate et bichromate potassiques, me paraissent même précisément l'opposé de l'idée d'indépendance de l'acide dans ces sels. De même, nous ne pensons pas que la comparaison avec l'action de la pile soit bien justifiée. En effet, nous avons signalé à plusieurs reprises la formation de la matière colorante rouge, sous l'influence des acides nitrique et arsénique hydratés, et de nitrate d'alumine, sels dont la base n'appartient pas à la catégorie des bases réductibles.

« L'influence de la fonction d'un corps se montre jusque dans la couleur de ses combinaisons. Je développerai cette idée ailleurs. Je veux seulement, aujourd'hui, l'appliquer à la fuchsine.

« La fuchsine produit, avec les acides incolores, des sels qui sont tous colorés en rouge ou en jaune, suivant l'état de saturation. Le chlorhydrate, le sulfate, le nitrate, l'oxalate, le tartrate, l'arséniate, le phosphate, l'hydrate sont toujours rouges, s'il n'y a pas excès d'acide dans la dissolution. Libre et anhydre, elle est verte par réflexion, rouge en lames minces par transmission. En fonction de base, elle est toujours colorée,

« En fonction d'acide elle est incolore. En effet, lorsqu'on traite l'hydrate de fuchsine, récemment précipité, par l'ammoniaque, la potasse, l'eau de baryte, on obtient des dissolutions incolores qui, saturées par un acide, virent au rouge pur au moment où la fuchsine devient libre et prend la fonction de base. Toutefois, la fuchsine est un acide très-faible, qui se dissout dans les carbonates alcalins à la façon de l'acide silicique gélatineux; ces dissolutions sont elles-mêmes incolores. »

M. Béchamp, qui, avant la publication du rapport de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, n'avait parlé de la fuchsine que comme d'un alcali, rapporte ici presque textuellement les expériences de ces chimistes, mais en oubliant de les citer. De ce que la fuchsine joue tantôt le rôle d'acide et tantôt le rôle de base, nous croyons devoir en conclure qu'elle n'est ni l'un ni l'autre, mais qu'elle appartient plutôt à cette classe assez nombreuse de corps indifférents, capables de se combiner aussi bien aux acides qu'aux alcalis.

Nous la rangerions donc volontiers dans la même catégorie que l'eau, l'urée, le sucre de gélatine et un assez grand nombre d'autres matières colorantes.

Pour ce qui concerne l'influence de la fonction d'un corps jusque dans la couleur de ses combinaisons, nous pensons qu'il ne faut pas y attacher une trop grande importance. On risquerait fort de faire de nouveau une loi pour laquelle les exceptions seraient plus nombreuses que la règle.

En effet, la coloration est un caractère extrêmement variable, qui peut changer ou se modifier avec l'état de division, la température, l'hydratation, la concentration, et une foule d'autres circonstances. Il y a des matières colorantes qui restent colorées, qu'elles soient en combinaison avec des acides ou avec des bases.

Ainsi, par exemple, une solution jaune un peu concentrée de bois du Brésil ou de Sapan forme avec l'acide arsénique une combinaison d'un vermillon magnifique, qui se précipite très-facilement, mais qui se redissout dans une plus grande quantité d'eau avec une couleur jaune rougeâtre. La même liqueur de Sapan forme avec les alcalis des combinaisons très-solubles d'une nuance pourpre très-riche.

Les décoctions de bois de Campêche présentent des phénomènes semblables; seulement la couleur des combinaisons acides ou alcalines est différente, etc.

« La nature de la fuchsine explique jusqu'à un certain point sa tendance à faire fonction d'acide. Sa composition centésimale est représentée par l'un des deux rapports suivants : $C^{12} H^{5} NO$ ou $C^{12} H^{6} NO$. Des déterminations exactes ont permis d'établir l'équation suivante :

$$3\,C^{12} H^{7} N + 2\,Cl^{2} Sn + HO = 2\,ClH, ClSn, C^{12} H^{7} N + C^{12} H^{6} NO$$

qui exprime la formation de la fuchsine par le bichlorure d'étain et fait voir que le second rapport est le véritable. La fuchsine est donc de l'oxyaniline ou un isomère. Dès lors on comprend facilement que la fonction basique ait diminué et que celle d'acide tende à se prononcer. »

Il doit y avoir une double erreur de copie dans l'équation insérée dans les *Comptes-rendus*, erreur reproduite, sans être relevée, dans le mémoire de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat.

Dans le premier membre de l'équation il y a trois molécules d'aniline, dans le second on n'en retrouve que deux. Dans le premier il y a quatre de chlore et deux d'étain, dans le second on ne retrouve que trois de chlore et un d'étain.

On peut supposer que l'équation devait être :

$$2\,C^{12} H^{7} N + 2\,Cl^{2} Sn + HO = 2\,H\,Cl + 2\,ClSn + C^{12} H^{7} N + C^{12} H^{6} NO.$$

Cette équation de formation a été fortement attaquée dans le mémoire de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat.

En effet, on y lit :

« Un grand nombre de faits sont inconciliables avec cette manière de voir; entre autres :

« 1° L'acide fuchsique, car c'est un véritable acide, se forme par l'aniline anhydre et le chlorure stannique anhydre, sans l'intervention de l'équivalent d'eau qui figure dans l'équation de M. Béchamp.

« 2° Il ne se forme point de chlorure stanneux. Pour le prouver, il suffit de prendre le produit brut de la réaction, de le délayer dans l'alcool et de le traiter par un grand excès d'ammoniaque liquide, qui s'empare de l'excès d'acide et dissout la fuchsine en laissant l'étain à l'état d'oxyde insoluble. Celui-ci, recueilli, lavé à l'eau, puis à l'alcool, se dissout dans l'acide chlorhydrique, excepté quelque peu de matière colorante entraînée. La dissolution présente alors tous les caractères des sels stanniques, et particulièrement elle précipite en jaune pâle par l'hydrogène sulfuré.

« 3° Et d'ailleurs le sulfate stanneux lui-même, chauffé avec de l'aniline en excès, engendre l'acide fuchsique parfaitement caractérisé. Le sulfate stanneux qui a servi à cette expérience avait été préparé en faisant réagir sur l'étain l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique à équivalents égaux. La liqueur ainsi obtenue, évaporée à siccité, laisse le sulfate stanneux sous la forme d'une poudre blanche très-hygrométrique. »

« Borné par l'espace (dit ensuite M. Béchamp), je ne ferai que citer les faits suivants, qui rentrent dans le sujet de cette note et qui en forment le complément. La fuchsine se produit encore par l'action de l'iodoforme (brevet Renard), du sesquichlorure de carbone (brevet Renard), de l'iode, du brôme, du chlore, de l'iodanilique sur l'oxyde d'argent. Mais, outre la fuchsine, d'autres composés basiques ou colorants, que j'ai déjà indiqués ou isolés (M. Béchamp

mentionne ici qu'avec l'iodoforme il se produit une base qui est probablement la formyl-diphényl-diamine, que M. Hofmann a obtenue par l'action du chloroforme sur l'aniline), se trouvent au nombre des produits de la réaction. »

Nous devons rappeler ici que, déjà antérieurement, MM. Persoz, de Luynes et Salvétat avaient vérifié et publié dans leur rapport la génération de la fuchsine par l'iode et l'iodoforme.

Puisque M. Béchamp a cité M. Hofmann, nous saisirons cette occasion de rappeler les réactions observées par le chimiste anglais, lorsqu'on fait réagir le bichlorure de carbone et le chloroforme sur l'aniline.

En chauffant à 180° le bichlorure de carbone avec l'aniline, il se produit, outre la fuchsine, une base insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, et cristallisant dans l'alcool en lames quadrangulaires allongées et incolores. Cette base a pour formule : $C^{38} H^{17} N^{5}$.

Son hydrochlorate est peu soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'acide hydrochlorique.

Sa formation peut être exprimée par l'équation suivante :

$$6\,(C^{12} H^{7} N) + C^{2} Cl^{4} = C^{38} H^{17} N^{5}, HCl + 3\,(C^{12} H^{7} N, HCl.)$$

Aniline. Bichlorure de carbone Nouvelle base. Chlorhydrate d'aniline.

Cette base peut être considérée comme une triamine, dérivée de trois équivalents d'aniline, ou comme une diamine, très-connexe avec la melaniline.

On voit que dans cette réaction le chlorure de carbone disparaît, ses éléments prenant part à la formation des nouveaux composés qui y prennent naissance.

S'il était permis de juger par analogie, en substituant au bichlorure de carbone du bichlorure d'étain, c'est-à-dire, en se mettant dans les conditions du brevet Renard frères, il doit se former un composé dans lequel entre l'étain, comme partie constituante; ce composé constituerait la fuchsine et naturellement serait non oxygéné; plus tard, en mettant ce composé en contact avec l'eau, une double décomposition pourrait avoir lieu: l'étain serait remplacé par l'hydrogène en s'emparant lui-même de l'oxygène de l'eau, et en même temps un ou plusieurs équivalents d'eau entreraient dans la formule. Si l'étain restait en dehors de la composition de la fuchsine, celle-ci à l'état non oxygéné pourrait avoir la formule $C^{36} H^{18} N^{3}$, et en se combinant à trois équivalents d'eau pourrait donner naissance au composé

$$C^{36} H^{21} N^{3} O^{3} = 3\,C^{12} H^{7} NO.$$

Ce ne sont là, du reste, que des suppositions, dont l'expérience seule peut vérifier le plus ou moins de vraisemblance. Ce qui est certain, c'est que la formation de la fuchsine par l'action de l'iode, du brôme, du chlore et de l'iodoforme sur l'aniline, ne sont guère des arguments favorables à la composition primitive oxygénée de cette matière colorante.

Par l'action du chloroforme sur l'aniline, M. Hofmann a également obtenu une nouvelle base cristalline, légèrement jaunâtre, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'acide et l'éther, la formyl-diphenyl-diamine, dont la formule est :

$$C^{26} H^{12} N^{2}.$$

Elle prend naissance d'après la réaction représentée par l'équation :

$$4(C^{12} H^{7} N) + C^{2} HCl^{3} = C^{26} H^{12} N^{2}, HCl + 2\,(C^{12} H^{7} N, HCl)$$

Aniline Chloroforme Formyl diphenyl-diamine Chlorhydrate d'aniline

La réaction produite par l'iodoforme serait donc tout à fait semblable ; seulement, au lieu de chlorhydrate, il se formerait des iodhydrates de formyl-diphényl-diamine et d'aniline.

« Enfin dans le cours de cette étude, j'ai obtenu les combinaisons suivantes, qui peuvent avec l'aniline engendrer la fuchsine :

« 1° Une combinaison de bichlorure d'étain et d'aniline, déjà citée par M. Hofmann.

« 2° Une combinaison cristallisable de bichlorure d'étain et de chlorhydrate d'aniline.

(Nous voyons encore ici deux combinaisons évidemment non oxygénés qui produisent la fuchsine.)

« 3° Une combinaison d'aniline et de nitrate mercureux ;
« 4° Un composé cristallin de nitrate d'aniline et de nitrate mercureux ;
« 5° Un composé d'aniline et de nitrate mercurique ;
« 6° Des combinaisons cristallines de nitrate d'aniline et de nitrate mercurique;
« 7° Un composé d'aniline et de nitrate d'argent très-bien cristallisé;
« 8° Des produits incolores de métamorphose obtenus avec la plupart de ces composés.
« Les combinaisons suivantes :
« D'aniline et de chlorure de zinc, de chlorure stanneux et de chlorhydrate d'aniline, ne produisent pas la fuchsine lorsqu'on les chauffe à 200° avec l'aniline.

» Je montrerai dans mon travail d'ensemble la loi qui rattache les réactions des agents oxydants sur l'aniline en présence de l'eau, aux réactions précédentes. L'étude que je viens de résumer m'a paru nécessaire pour prendre date au moment où tant de chimistes s'occupent de cette importante question, qui intéresse à la fois la science et l'industrie nationale.

» J'ajoute en terminant que le plus grand nombre des faits qui précèdent et des combinaisons que je viens de citer, se réalisent parallèlement en remplaçant l'aniline par ses homologues, la toluïdine, la xylidine, la cumidine. Ce travail est fait, la description détaillée se trouvera dans mon mémoire général. »

Comme l'ont fait observer avec raison et sans doute avec intention MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, plusieurs des faits annoncés par M. Béchamp sont déja acquis à la science. Non seulement M. Perkin, mais encore MM. Williams et Price ont fait connaître que les homologues de l'aniline (la toluïdine, la xylidine, la cumidine) produisaient des matières colorantes semblables à celles que fournit l'aniline et dans des circonstances de préparation tout à fait identiques. (Voyez plus haut, p. 977 et 979, à l'article : *Préparation des matières colorantes artificielles au moyen de l'aniline.*)

M. Béchamp a été parfaitement dans son droit en se réservant l'analyse des composés cristallisés qu'il a découverts : mais nous croyons qu'il est allé trop loin en se réservant également la loi qui rattache la réaction des agens oxydants sur l'aniline en présence de l'eau, aux réactions qu'il a signalées, loi encore inconnue et sur laquelle il ne donne aucune indication.

Nous pensons que tout ce qui concerne le mode de formation des matières colorantes dérivées de l'aniline est encore tellement confus, obscur et contradictoire, que la question peut être considérée comme à peine posée et que tous les chimistes sont appelés à y apporter leur contingent de recherches et d'expériences pour la solution.

Nous ne pouvons d'ailleurs pas oublier que déjà MM. Willm et Scheurer-Kestner nous ont fourni des données très-précieuses sur les phénomènes d'oxydation de l'aniline par voie humide, dans leurs mémoires sur le violet d'aniline (*Répertoire de chimie pure*, sept. 1860, p. 204, et *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, juin 1860).

Si l'on compare le mémoire que nous venons d'analyser avec celui que M. Béchamp a publié dans les *Annales de Chimie et de Physique* (Août 1860. LIX. p. 396), on y trouve également des citations qui paraissent contradictoires et qui auront besoin d'explication. Ainsi, p. 398, M. Béchamp mentionne qu'en chauffant l'aniline avec l'iodate de potasse, ce sel est attaqué avec violence, des vapeurs d'iode se dégagent, mais la couleur rouge ne se développe pas. »

On ne voit pas pourquoi la fuchsine ne se formerait pas dans ces circonstances, puisque MM. Persoz, de Luynes et Salvétat ont constaté qu'elle prenait naissance par l'action de l'iode sur l'aniline, et que ce fait est confirmé par M. Béchamp dans son second mémoire.

P. 399. « L'hydrate de sesquioxyde de fer, l'oxyde mercurique ne produisent pas la fuchsine quand on les fait bouillir avec l'aniline. »

Cependant on lit, p. 397 : « Une solution très-concentrée, presque sirupeuse, de perchlorure de fer pur, mise à bouillir avec un *excès d'aniline*, développe bientôt une belle couleur rouge. » Or, que se passe-t-il dans cette expérience? Comme l'a montré M. Hofmann, l'ani

line commence par déplacer l'oxyde ferrique. C'est donc l'oxyde ferrique et non le chlorure ferrique qui a engendré la fuchsine; d'ailleurs, M. Béchamp dit lui-même que c'est dans le précipité qu'on constate facilement la présence du protoxyde de fer.

Quant à l'oxyde mercurique, nous ferons remarquer que, dans son second mémoire, M. Béchamp annonce qu'en faisant bouillir l'aniline avec cet oxyde, on obtient une masse brune, d'où l'eau extrait de la fuchsine.

A la même page 399, M. Béchamp décrit sa méthode d'analyse du produit de la réaction du nitrate mercureux sur l'aniline, et mentionne que, pour doser l'acide nitrique, il a précipité et isolé la matière colorante en la traitant à chaud par un excès d'eau de baryte et lavant le précipité pâteux à l'eau de baryte. Mais MM. Persoz, de Luynes et Salvétat mentionnent dans leur rapport (page 32) qu'on peut employer la baryte comme base capable de s'emparer de la matière colorante pour former avec elle une combinaison soluble, et ce fait, comme nous l'avons vu plus haut, est confirmé par M. Béchamp lui-même, dans son second mémoire. S'il en est ainsi, on ne comprend pas comment M. Béchamp ne se soit pas aperçu de cette dissolution de la matière colorante, qui devait devenir apparente lors de la saturation de la liqueur barytique par l'acide carbonique, ou, si elle n'était pas précipitée dans cette opération, il en résulterait que le résidu de l'évaporation n'était pas du nitrate de baryte pur, mais un mélange de nitrate et de fuchsate de baryte.

On serait d'ailleurs autorisé à conclure à l'insolubilité de la matière colorante rouge dans la baryte, d'après la phrase, p. 400 : « La partie insoluble dans l'eau de baryte qui était restée sur le filtre, y a été reprise par l'alcool bouillant, qui dissolvit la matière colorante encore mêlée d'aniline libre. » Si l'expérience de M. Béchamp est exacte, MM. Persoz, de Luynes et Salvétat ont dû commettre une erreur, *et vice versâ*.

P. 401. M. Béchamp, en décrivant l'action du bichlorure d'étain sur l'aniline, mentionne : « que le produit est un mélange qui contient du chlorhydrate d'aniline, du protochlorure d'étain, des matières colorantes (de la fuchsine? du violet? une base jaune?), le tout maintenu en dissolution par de l'aniline. Pour l'analyser, on le broie avec de la benzine bien sèche : cet hydrocarbure enlève l'aniline non combinée et des matières brunes. Bientôt on parvient ainsi à réduire la masse en une poudre rouge plus ou moins violacée. Cette poudre contient virtuellement tous les éléments de l'aniline et du bichlorure d'étain. *La fuchsine*, et sans doute les autres composés qui ont été nommés un peu plus haut, *n'y existent pas encore* : ils y sont en puissance, comme disent les métaphysiciens. Pour que la fuchsine se forme, dans ce cas, il faut l'intervention de l'eau.

P. 402. M. Béchamp reproduit la même manière de voir en disant : « que dans la poudre rouge violacée sont virtuellement contenus les éléments du bichlorure d'étain, sans doute sous la forme d'une combinaison idéale Cl Sn, Cl H, unie soit à l'aniline, soit *à la substance qui, par son action sur l'eau, engendre la fuchsine* et les autres combinaisons qui paraissent se produire simultanément ou subsidiairement. »

On ne peut caractériser d'une manière plus saisissante que ne l'a fait M. Béchamp dans les lignes que nous venons de citer, la différence fondamentale qui existe entre le procédé de MM. Renard frères, et ceux de MM. Gerber-Keller, Lauth et Depouilly, Girard et Delaire. La belle matière colorante rouge qui se fixe sur les fibres textiles dans les opérations de la teinture ne prend donc pas naissance dans l'action du bichlorure d'étain et, en général, des chlorures anhydres sur l'aniline; cette action ne fait qu'en préparer les éléments; la fuchsine n'existe pas encore dans le produit de la réaction; il faut une seconde réaction, celle de ces éléments sur l'eau, afin que la véritable matière colorante prenne naissance.

Au contraire, dans l'action du nitrate de mercure, de l'acide nitrique et de l'acide arsénique sur l'aniline, la matière colorante qui se fixe sur les tissus prend de suite naissance tout entière; elle n'y est pas seulement *virtuellement* contenue ou seulement *à l'état de puissance*, ayant besoin d'une seconde réaction pour se former, mais elle y est *effectivement* contenue et

s'y trouve *toute formée* et sans avoir besoin d'une autre réaction pour se développer : en d'autres termes, la fuchsine que MM. Renard livrent au commerce ne contient pas encore la fuchsine que M. Béchamp a analysée et dont il a décrit les propriétés, tandis que l'azaléine de M. Gerber-Keller contient bien réellement l'azaléine que les opérations de teinture ou d'impression fixent sur la toile.

Tout en partageant cette manière de voir de M. Béchamp, que nous croyons la plus conforme à la réalité, quoiqu'elle soit en opposition avec les conclusions du rapport de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, il est cependant permis de se demander : Quelle est donc la matière colorante rouge qui se forme par la réaction des chlorures anhydres sur l'aniline? et que devient l'équation de formation de la fuchsine, donnée dans le second mémoire?

Nous venons de voir, par la citation de M. Béchamp, que le mélange résultant de l'action du bichlorure d'étain sur l'aniline renferme du chlorhydrate d'aniline « qui a été isolé et débarrassé par des cristallisations répétées de la matière colorante qui y adhère. »

La production d'hydrochlorate d'aniline nous semble incompatible ou avec l'expérience de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, d'après laquelle le chlorure stannique n'est point réduit à l'état de chlorure stanneux, ou avec la formule assignée par M. Béchamp à la fuchsine. En effet, en opérant sans l'intervention de l'eau, de l'hydrochlorate d'aniline ne peut se former sans que nécessairement le chlorure stannique perde du chlore et passe à un degré inférieur de chloruration, et, si nous mettons en présence de l'aniline, du chlorure stannique et de l'eau :

$$X\,(C^{12}\,H^{7}\,N) + Cl^{2}\,Sn + Y\,(H^{2}\,O^{2})$$

il est encore évident que si l'étain reste à l'état de chlorure ou d'oxyde stannique, l'aniline ne peut s'oxyder qu'à la condition de s'assimiler les éléments de l'eau, et alors la proportion d'hydrogène dans la fuchsine doit devenir plus forte qu'elle ne l'était dans l'aniline.

Si, des deux formules assignées par M. Béchamp à la fuchsine, nous retranchons les éléments de l'eau, il reste :

$$C^{12}\,H^{5}\,NO - HO = C^{12}\,H^{4}\,N$$
$$C^{12}\,H^{6}\,NO - HO = C^{12}\,H^{5}\,N$$

Dans les deux cas, le résidu renferme moins d'hydrogène que l'aniline n'en contient.

Pour que cela puisse avoir lieu, il faut de toute nécessité que le bichlorure d'étain perde du chlore, et, par conséquent, passe à l'état de protochlorure.

Du moment qu'on admet l'oxygène dans la composition de la fuchsine, il faut avouer que les chances de probabilité sont en faveur de la formation du protochlorure d'étain et de l'exactitude de l'expérience de M. Béchamp.

Faisons remarquer, en terminant, que d'après MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, le violet d'aniline ne doit pas pouvoir prendre naissance dans le procédé de MM. Renard, tandis que M. Béchamp, p. 405, mentionne la production d'une quantité variable de composé violet, dans le résultat de l'action du bichlorure d'étain sur l'aniline.

Dans le *Moniteur Scientifique* du 15 octobre 1860, p. 971, nous avions fait ressortir la grande analogie qui existe entre l'expérience de M. Hofmann, concernant l'action du bichlorure de carbone sur l'aniline, et le procédé Verguin, et nous n'avions pas hésité à conclure à l'identité de la fuchsine avec la matière colorante obtenue par M. Hofmann. Les notices suivantes que nous publions, en attendant la suite de nos articles, démontrent que nous ne nous étions pas trompé dans nos appréciations.

Notice sur le rouge d'aniline,

Lue à la séance de la Société industrielle de Mulhouse, du 31 octobre 1860, par M. J. Gerber-Keller.

La question des rouges d'aniline, si importante pour l'industrie, est entrée dans une nouvelle phase : 1° depuis que l'on en connaît le véritable inventeur, le célèbre professeur de

chimie, M. Hofmann, à Londres ; et 2° depuis la publicité de mon procédé, c'est-à-dire la transformation de l'aniline en matière colorante rouge, à la température de 100°.

La découverte de M. Hofmann se trouve consignée dans les *Comptes-rendus* de l'Académie des sciences, tome 47, n° 12, du 20 septembre 1858.

Ayant eu à ma disposition une certaine quantité de chlorure de carbone, j'ai répété les expériences de M. Hofmann, et je suis arrivé sans aucune difficulté aux mêmes résultats que le célèbre chimiste.

J'obtins un produit tantôt huileux, tantôt pâteux, ou dur et cassant, suivant le degré de température et la durée plus ou moins longue de l'opération.

Je ne pourrai encore, quant à présent, indiquer *à priori* ni le temps que doit durer la réaction, ni les proportions du mélange de chlorure de carbone et d'aniline, pour que la transformation de cette dernière soit complète. Quant à la température nécessaire, je crois que dès à présent on peut la fixer entre 180 et 195°. Dans les limites de cette température, et dans dix essais, j'ai constamment obtenu la magnifique coloration cramoisie de M. Hofmann, et qui n'est autre chose que *la matière colorante appelée fuchsine*, par MM. Verguin et Renard frères, qui en revendiquent la découverte.

Mais ce qui distingue la réaction de M. Hofmann de celle des oxysels facilement réductibles, c'est qu'à une température de 100 à 106° le chlorure de carbone ne réagit pas sur l'aniline, même après quatre jours de digestion ; tandis qu'à cette température, avec certains oxysels, la production de l'azaléine a lieu au bout de quelques heures.

Je ne m'étendrai pas, pour le moment, ni sur la préparation, ni sur l'emploi en teinture et en impression de cette substance ; je pense, messieurs, que vous voudrez bien renvoyer cette notice à votre comité de chimie.

Je joins à cette notice, pour être mis sous les yeux de la Société :

1° Deux tubes de verre contenant les produits de la réaction, procédé Hofmann ;

2° Deux échantillons teints ;

3° Un flacon contenant une dissolution alcoolique de la matière colorante.

Dans quelques jours, je recevrai une quantité de chlorure de carbone suffisante pour répéter toutes les expériences. Je mettrai ce produit à la disposition de votre comité de chimie.

Rapport présenté, au nom du Comité de chimie, par M. Charles Dollfus-Galline, **sur la notice relative au rouge d'aniline** de M. Gerber-Keller. — Séance du 26 décembre 1860.

Messieurs,

Dans votre dernière séance, vous avez renvoyé la notice qui vous avait été présentée par M. Gerber-Keller, devant le comité de chimie, lequel, à son tour, a nommé une commission composée de MM. Camille Kœchlin, Schneider, Schützenberger et Charles Dollfus, pour vérifier les faits avancés par M. Gerber, et vous communiquer le résultat de cette sorte d'enquête.

C'est ce que je me propose de faire aujourd'hui.

En premier lieu, la commission s'est convaincue par *l'expérience*, que Hofmann, en chauffant dans un tube scellé de l'aniline et du chlorure de carbone, avait donné naissance à un corps rouge ayant les mêmes propriétés tinctoriales que la substance connue dans le commerce sous le nom de fuchsine.

A Hofmann revient donc l'honneur de la découverte d'un produit qui peut aujourd'hui être classé parmi les matières tinctoriales le plus employées. (1)

(1) Nous rappellerons aussi les réactions citées dans l'ouvrage de Berzélius, et surtout celle indiquée par Nathanson, qui fait réagir sur l'aniline la liqueur des Hollandais. Ces observations, antérieures à celles de Hofmann, sont loin cependant d'atteindre le degré d'importance du travail si remarquable, et l'on peut dire si complet, de ce dernier chimiste.

La nuance obtenue en teinture avec le rouge de Hofmann avait une teinte rouge jaunâtre que nous ne retrouvons pas dans l'azaléine Gerber. Cette dernière a une teinte plus violacée.

A ce propos, nous croyons devoir faire observer qu'en général les rouges d'aniline obtenus par les chlorures ont une nuance plus rouge vermillon que ceux obtenus par les oxysels, qui eux tirent légèrement sur le violet.

Ces différences de teintes, peu appréciables aux yeux de ceux qui ne sont pas habitués à les juger, sont cependant d'une immense importance pour le fabricant, et décident souvent de la vente de ses produits.

La commission s'étant transportée dans l'usine de M. Gerber, a pu constater que ce dernier opérait la transformation de l'aniline en rouge d'aniline, à une température n'excédant jamais 100°, c'est-à-dire au bain-marie.

Il en est autrement en faisant usage du procédé Hofmann.

La transformation en rouge d'aniline n'a lieu que vers 200°. Malgré cela, ce dernier procédé n'a rien qui puisse l'empêcher de s'appliquer industriellement.

Le chlore et le carbone sont deux corps d'une préparation facile et peu coûteuse.

La haute température à laquelle il faut élever le mélange de chlorure de carbone et d'aniline ne saurait être un obstacle insurmontable avec les appareils que l'on possède maintenant.

L'avantage dans l'emploi de ce procédé serait d'obtenir très-probablement un rouge d'aniline plus pur que par toute autre méthode, aucun sel métallique n'étant employé.

Préparation de la fuchsine, d'après le procédé Hofmann, par MM. Monnet et Dury de Lyon.

Dans ce moment, où l'attention de l'industrie se porte sur ce sujet, on n'apprendra pas sans intérêt que, suivant les indications du célèbre chimiste anglais, on peut obtenir économiquement et en peu de temps le rouge d'aniline. Tout le monde connait ces indications, il est donc inutile de les rappeler ici. Nous dirons seulement que c'est à M. Hofmann (*Comptes-rendus* de l'Académie des sciences, tome 47, septembre 1858), qu'appartient l'honneur de la découverte du rouge d'aniline avec les bichlorures; c'est un fait acquis que nul ne peut contredire.

Voici l'exposé de nos expériences, dont chacun pourra vérifier l'exactitude:

Les proportions les plus convenables pour l'obtention du rouge d'aniline sont: une partie de bichlorure de carbone, pour quatre parties d'aniline, les deux corps à l'état anhydre.

Un kilog. de ce mélange a été indroduit dans un matras de cuivre épais, doublé de plomb, muni d'une soupape de sûreté, s'ouvrant à une pression de 6 atmosphères; on chauffe au bain d'huile à 116 ou 118° centigrades; à cette température la réaction commence. A ce moment, on a le maximum de pression dans le récipient. Si l'on a eu soin d'élever lentement la température du bain d'huile, et de ne pas dépasser 118° centigrades, la soupape ne fonctionne pas, ou presque pas; quelques minutes suffisent pour que la pression cesse entièrement. Le poids chargeant le levier de la soupape de sûreté peut être enlevé sans qu'il y ait dégagement de vapeurs. Pour achever la transformation, on élève la température du bain à 17°-18° centigrades pendant quelques minutes.

Il est concevable qu'en grand, on puisse remplacer le bain d'huile (chose peu coûteuse du reste) par un courant de vapeur au degré convenable, pour établir la réaction et la finir ensuite à feu nu, ou avec de la vapeur surchauffée; enfin le matras de 2 litres de capacité peut être remplacé par un vase de fer doublé de plomb, contenant plus de 100 kilog. de mélange.

La pression maximum de 6 atmosphères n'est pas une difficulté sérieuse, puisque beaucoup de nos générateurs à vapeur, de dimensions considérables, supportent cette pression. *A fortiori* un vase de 100 à 200 litres offrira-t-il toute la sécurité désirable.

Avant que le matras soit refroidi, on en retire le contenu sirupeux, qui, par le refroidissement, se perd en une masse solide, se ramollissant par la plus légère chaleur. Vu par transparence, ce corps paraît rouge, en masse il est noir (le brevet Renard nous l'a dé à appris).

Le rouge brut, traité par une grande quantité d'eau bouillante, donne la solution d'un cramoisi magnifique qu'indique Hofmann. Cette liqueur peut teindre immédiatement.

Il faut plusieurs digestions dans beaucoup d'eau bouillante pour enlever à la matière brute tout son colorant; il est bon cependant de ne faire la première solution qu'avec fort peu d'eau (5 ou 6 fois le poids du rouge brut), et la rejeter, car elle est moins belle que les suivantes; elle contient presque tout le chlorhydrate d'aniline de la réaction.

Si l'opération a été faite convenablement, l'eau bouillante dissout presque tout, ne laissant qu'un faible résidu qui paraît contenir du charbon libre. La solution aqueuse, outre la matière colorante rouge, contient aussi la base signalée par Hofmann. Étant soluble dans la benzine du commerce, sa séparation est facile. En rapprochant fortement la solution aqueuse rouge cramoisie, et ajoutant à froid une petite quantité de tartrate neutre de potasse, le colorant est précipité, entraînant avec lui une partie de la base blanche; le précipité est lavé avec très-peu d'eau froide, puis séché à une très-douce chaleur. Une ou deux digestions dans la benzine séparent le corps étranger.

On peut aussi traiter le précipité humide par l'ammoniaque concentrée qui dissout le rouge seul. En faisant ensuite bouillir la solution incolore, la teinte rouge reparaît dans toute son intensité, lorsque toute l'ammoniaque est éliminée.

Le corps en solution aqueuse donne aux tissus des nuances magnifiques, en tout point semblables à celles de la fuchsine débarrassée de matières vineuses.

On voit que, sauf quelques précautions nécessitées par toute préparation en grand, en suivant le procédé de Hofmann, il est possible de faire du rouge d'aniline en quantité et industriellement.

Le bichlorure de carbone est d'une préparation facile, moins coûteuse que celle du bichlorure d'étain.

Son prix de revient, fabriqué en grand, ne dépasse pas 15 à 18 fr. le kilog., et supposant l'aniline à 25 fr. le kilog. nous n'hésitons pas à dire que le prix de revient du rouge d'Hofmann n'excéderait pas 32 fr.

Mode de formation, propriétés, composition des couleurs d'aniline.

Avant de passer à l'examen comparatif des divers rouges d'aniline, il ne sera pas inutile de jeter un coup d'œil sur les autres matières colorantes obtenues au moyen de cet alcaloïde.

Les différentes réactions essayées sur l'aniline ont donné naissance :

1° A une matière colorante jaune, qui est la même que celle préparée ordinairement avec le phénol (créosote du goudron) ou avec certaines résines, comme, par exemple, le benjoin, l'aloès, la résine de xanthorrhea hastilis, et qui n'est autre chose que de l'acide picrique ou trinitrophénysique;

2° A une ou plusieurs matières brunes;

3° A une matière colorante verte;

4° A plusieurs matières colorantes bleues;

5° A plusieurs matières colorantes violettes (aniléine, indisine, violine, purpurine, phénaméine, etc.);

6° A plusieurs matières colorantes rouges (fuchsine, azaléine, rouges d'aniline, Solférino red, Magenta red, roséine, couleur mauve, etc.).

Le mode de formation de toutes ces matières colorantes est ou inconnu ou douteux, ou controversé, à l'exception de la formation du jaune d'aniline, qui se produit par l'oxydation de l'aniline au moyen de l'acide nitrique.

1° JAUNE D'ANILINE (acide picrique).

Lorsqu'on fait tomber dans l'aniline anhydre quelques gouttes d'acide nitrique fumant, la liqueur prend sur-le-champ une couleur bleue très-belle et très-intense, qui peut se com-

parer à celle d'une solution d'un sel de cuivre ammoniacal. Mais dès que la température s'élève, cette teinte bleue passe au jaune et il se développe une réaction des plus vives, accompagnée d'une grande élévation de température qui peut aller jusqu'à provoquer des explosions.

Le liquide prend successivement toutes les teintes rouges jusqu'à l'écarlate le plus foncé, et se remplit finalement de cristaux lamellaires d'acide picrique.

Cette réaction s'explique très-facilement si l'on se rappelle que l'aniline n'est autre chose que la phénylamine, c'est-à-dire, de l'ammoniaque dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par du phényle :

$$\underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^{7}N} = N\left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ H \\ H \end{array}\right.$$

Or, l'acide picrique ou nitrophénysique n'est que du phénol (hydrate d'oxyde de phényl, acide phénique, alcool phénique) $[C^{12}H^{5}, O + HO]$, dans lequel H^{3} sont remplacés par 3 équivalents de NO^{4} ou vapeur nitreuse. En effet :

$$\underset{\text{Acide picrique.}}{C^{12}H^{5}N^{3}O^{14}} = C^{12}\left\{\begin{array}{l} H^{2} \\ (NO^{4})^{3} \end{array}\right\} O + HO.$$

On comprend, d'après cela, facilement, comment l'aniline se convertit en acide picrique.

$$\underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^{7}N} + 6\,NO^{5} = \underset{\text{Acide picrique.}}{C^{12}H^{3}N^{3}O^{14}} + 4\,NO^{3} + 4\,HO.$$

On sait que l'acide picrique a une grande affinité pour les fibres animales et qu'il sert à la teinture en jaune des soies et laines. C'est une couleur stable à la lumière, mais qui s'affaiblit graduellement par des lavages répétés à l'eau pure et surtout avec des liqueurs légèrement alcalines.

L'aniline n'est, du reste, jamais employée pour la préparation de l'acide picrique, le phénol impur étant une matière première beaucoup meilleur marché. M. Béchamp avait observé la production d'une substance jaune, comme produit intermédiaire dans la préparation de la fuchsine d'après le procédé de MM. Renard. Nous avons fait la même remarque, en examinant l'action de l'acide nitrique sur l'aniline.

2° BRUNS D'ANILINE.

Les matières colorantes brunes prennent naissance dans une multitude de circonstances, surtout lorsqu'il s'agit d'oxydations incomplètes ou irrégulières; ainsi, par exemple, l'aniline incolore et fraîchement distillée ne tarde pas à se colorer et à se résinifier au contact de l'air; en faisant réagir le chlore gazeux sur l'aniline ou sur un sel d'aniline, il se produit des corps bruns et résinoïdes; dans presque tous les procédés de préparation des rouges et violets d'aniline, il se forme, comme produits secondaires, des matières résineuses brunes en quantité plus ou moins considérable. Aucune d'elles n'a reçu jusqu'ici des applications et elles sont sans importance au point de vue pratique, si ce n'est qu'on cherche le plus possible à éviter leur formation. Ces matières brunes, suivant les circonstances dans lesquelles elles prennent naissance, possèdent des propriétés différentes: les unes sont solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le carbonate de soude, l'acide sulfurique concentré; d'autres y sont insolubles, ou ne se dissolvent que dans l'un ou l'autre de ces véhicules; la plupart d'entre elles paraissent être peu ou non azotées; elles se boursouflent généralement assez fortement en les projetant sur des charbons rouges. Il est extrêmement probable, ou plutôt presque certain, qu'elles présentent des compositions différentes suivant leur mode de formation.

Nous avons essayé d'en tirer parti, soit en les soumettant à la distillation sèche, pour voir si l'on en retirerait encore de l'aniline, soit en les oxydant par l'acide nitrique pour les convertir en acide picrique, mais sans résultat favorable.

Plusieurs de ces matières brunes ne fournissent pas trace d'aniline; d'autres, comme par

exemple les résidus obtenus en préparant les violets d'aniline, n'en produisent que des quantités extrêmement faibles, lorsqu'on les distille, mélangées préalablement avec 3 à 4 fois leur poids de sable pour empêcher qu'elles ne se boursoufflent trop pendant qu'on les chauffe.

Comme matière première pour la préparation de l'acide picrique, ces substances résineuses présentent l'inconvénient d'exiger trop d'acide nitrique, de s'attaquer violemment et souvent en se boursoufflant considérablement dans les premiers instants et d'être plus tard trop difficilement oxydables par cet acide; d'ailleurs, le rendement en acide picrique est toujours très-faible et quelquefois on n'obtient même qu'une matière résineuse molle, d'une saveur plus ou moins amère.

3° BLEUS ET VERTS D'ANILINE.

Les matières colorantes bleues et vertes prennent généralement naissance par l'oxydation soit directe, soit indirecte de l'aniline.

Une solution aqueuse d'acide chromique détermine dans l'aniline ou dans ses dissolutions salines la formation d'un précipité, qui, suivant la concentration des liqueurs, est vert, bleu ou noirâtre.

Lorsqu'on mélange une petite quantité d'un sel d'aniline avec quelques gouttes d'acide sulfurique, puis avec une goutte d'une solution de chromate de potasse, on voit apparaître, au bout de quelques minutes, une belle couleur bleue qui disparaît bientôt après.

Lorsqu'on prépare du nitrate d'aniline (qui, à l'état de pureté, est incolore), les eaux-mères sont colorées en rouge et les parois des vases se recouvrent d'une belle efflorescence bleue. M. Hofmann avait remarqué (*Ann. der chem. und pharm.*, t. XLIII, p. 66) qu'à l'air les vases contenant des sels d'aniline se recouvrent souvent d'un enduit bleu verdâtre.

D'après M. Fritzche (*Journ. f. pract. chem.*, t. XXVIII, p. 202), en ajoutant à une solution aqueuse d'un sel d'aniline un égal volume d'alcool et ensuite une solution de chlorate de potasse dans l'acide chlorhydrique, il se forme, au bout de quelque temps, un précipité floconneux abondant, d'une belle couleur bleu indigo; si les liqueurs sont concentrées, le tout se prend presque en masse. En filtrant et lavant avec l'alcool, la couleur bleue disparaît à mesure que l'acide est enlevé, et le précipité prend une teinte verte.

Cette substance, qui se contracte très-fortement en séchant, renferme, d'après M. Fritzche, 16 °/₀ de chlore et sa composition peut être représentée par la formule $C^{24} H^{10} N^2 Cl O$.

En traitant à chaud, par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, les eaux-mères du précipité bleu, on obtient la chloranile ou quinine perchlorée : $C^{12} Cl^4 O^4$.

D'après M. Hofmann, le composé bleu s'obtient plus facilement en ajoutant de l'acide chloreux liquide (obtenu par la réaction d'acide nitrique et d'acide tartrique sur le chlorate de potasse, d'après le procédé Millon) à une solution aqueuse d'hydrochlorate d'aniline; la liqueur se convertit immédiatement en une bouillie bleue. Le corps bleu lavé est décomposé par la potasse et l'ammoniaque, ce qui permet de constater la présence du chlore.

En faisant réagir du chlore sur une solution aqueuse d'hydrochlorate d'aniline, le liquide devient aussi d'abord bleu, puis violet, enfin noir. M. Béchamp paraît avoir utilisé cette réaction pour préparer un bleu d'aniline particulier. Il procède de la manière suivante : On fait passer du chlore dans de l'aniline jusqu'à ce qu'il se soit formé un produit brun foncé.

On prend alors cette matière et on la fait chauffer dans un vase à col étroit, en élevant la température jusqu'à 180°-200° centigr. Le produit brun doit se changer en une matière colorante bleue.

MM. Girard et Delaire obtiennent, d'un autre côté, un bleu d'aniline en faisant usage d'un agent transformateur oxygéné, le même qui leur sert à engendrer du rouge d'aniline, c'est-à-dire, l'acide arsénique. Ils chauffent de l'aniline avec un excès d'acide arsénique, jusqu'à ce que la coloration bleue soit devenue assez intense. — Mais il nous paraît difficile d'em-

pêcher, en procédant de cette manière, qu'il ne reste, avec le bleu d'aniline, une certaine quantité de rouge et qu'on n'obtienne en définitive qu'un violet plus ou moins bleu. Il ne serait cependant pas impossible de séparer le bleu du rouge par des agents appropriés, comme, par exemple, l'ammoniaque ou peut-être les acides minéraux.

Ayant fait quelques expériences sur la matière colorante bleue dérivée de l'aniline, nous avons obtenu des résultats qui diffèrent un peu de ceux de M. Fritzche.

Lorsqu'on mélange du nitrate d'aniline en solution aqueuse avec du chlorate de potasse broyé, et qu'on ajoute ensuite un acide énergique, tel que l'acide nitrique, l'acide oxalique, l'acide tartrique, l'acide chlorhydrique, en même temps qu'un peu de sucre pour modérer la réaction, on n'aperçoit rien au premier instant.

On abandonne le tout dans un endroit ayant une chaleur tempérée.

Au bout de huit heures, on trouve un précipité abondant, d'une couleur très-foncée. Ce précipité, filtré et lavé d'abord à l'eau pure et à la fin avec une eau légèrement ammoniacale, est bleu,

Desséché, il se laisse facilement réduire en poudre et possède une force colorante assez grande.

Lorsqu'on le traite par l'alcool, celui-ci dissout une certaine quantité de matière colorante violette; le résidu, insoluble dans l'alcool, présente alors une teinte bleue foncée assez pure.

Ce même résidu se dissout dans l'acide sulfurique froid ou légèrement chauffé avec une couleur bleue; en chauffant, la nuance devient plus rougeâtre; à l'ébullition, il y a décomposition.

En ajoutant à la solution sulfurique froide de l'acide nitrique, elle devient orange et l'addition d'eau y occasionne alors un précipité brun.

Les eaux-mères du premier précipité de couleur foncée sont colorées en pourpre un peu brunâtre.

Lorsqu'on les chauffe doucement, mais sans faire bouillir, la couleur pourpre devient plus foncée et il se sépare une matière résineuse. Cette dernière, recueillie sur un filtre, est insoluble dans l'eau et peut être lavée à l'eau chaude.

En la traitant après dessiccation par l'alcool, elle se dissout en partie, en fournissant une solution d'un rouge cramoisi terne.

Les eaux-mères de la substance résineuse sont encore colorées en pourpre brunâtre sale.

Lorsqu'on opère ces mêmes réactions sur la toile, on observe des phénomènes de coloration très-intéressants, décrits déjà en partie par M. Willm.

On peut varier les proportions des matières premières, sans que le résultat change sensiblement.

On prend, par exemple, 10 parties aniline, qu'on sursature par 15 parties d'acide nitrique du commerce (ce qui constitue un nitrate acide d'aniline) étendus de 6 à 8 fois leur poids d'eau.

On épaissit à la gomme ou à la dextrine ; on ajoute ensuite 10 parties de sucre et 4 à 8 parties de chlorate de potasse en poudre fine, ou mieux encore du chlorate de soude, qui est plus soluble.

On peut aussi employer les proportions suivantes : 10 d'aniline, 12 acide nitrique du commerce, 50 d'eau, 4 de sucre, 2 à 4 de chlorate de potasse ou de soude et une quantité de gomme suffisante.

On abandonne la couleur préparée à froid à elle-même, jusqu'à ce qu'elle commence à prendre une couleur bleuâtre ou verdâtre, qui indique le commencement de la réaction. Elle est encore tout à fait transparente. On imprime alors sur une toile de coton.

La toile, exposée à l'air, se colore de plus en plus et, au bout de 24 à 36 heures, elle présente des dessins verts d'une teinte très-foncée et souvent assez belle.

On n'a qu'à sécher ensuite à une douce température, pour que la couleur soit fixée.

En variant les proportions des matières et la quantité d'eau, on peut obtenir la couleur verte plus ou moins foncée, et des nuances plus ou moins pures.

Lorsqu'on lave la toile dans une eau très-légèrement acidulée, le dessin reste vert.

Mais lorsqu'on lave dans une eau calcaire, ou dans une eau légèrement alcaline, la couleur verte passe au bleu plus ou moins violacé, dont la nuance est quelquefois très-satisfaisante.

En touchant maintenant ces dessins bleus avec un acide, on les voit immédiatement passer au vert, couleur qui disparaît de nouveau en lavant avec une eau calcaire ou alcaline, pour faire place à la nuance primitive. On peut reproduire ces changements un grand nombre de fois.

Ces mêmes phénomènes s'observent avec la matière colorante isolée.

Il est donc évident, d'après cela, que le composé vert et la matière bleue sont une seule et même substance, et la différence de couleur dépend de l'acidité, de la neutralité ou de l'alcalinité des liqueurs.

A l'état neutre, le composé est bleu, insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans les acides et dans les alcalis. En le mettant en contact avec un acide même étendu, le bleu se change immédiatement en vert; les alcalis ou carbonates alcalins ramènent la couleur verte au bleu et même au bleu violacé. Un papier enduit de ce dérivé de l'aniline peut servir comme papier à réactif, propre surtout à déceler les eaux calcaires; car, après l'avoir rendu vert par l'action d'un acide, on n'a qu'à le plonger dans une eau calcaire pour voir la nuance passer graduellement au bleu.

Ce phénomène explique aussi la coloration tantôt verte, tantôt bleue des efflorescences de solutions salines d'aniline. La nuance dépend naturellement du degré d'acidité ou de la neutralité de ces solutions.

Le bleu d'aniline est une couleur extrêmement stable, résistant parfaitement au savonnage et à l'action de la lumière. Une toile teinte en bleu d'aniline a été exposée pendant plus de quatre semaines à l'action directe des rayons solaires (à la vérité d'un soleil d'hiver) sans que la teinte ait été sensiblement altérée. On a de même imprimé le mélange donnant naissance au bleu d'aniline, conjointement avec des mordants de fer et d'alumine. Après 48 heures, la toile a été bousée, lavée, teinte en garance, lavée et savonnée deux fois, et les dessins de bleu d'aniline se retrouvèrent encore parfaitement sur la toile, mais avec une nuance bleue-grisâtre.

Le bleu d'aniline est donc, sous ce rapport, tout à fait comparable au bleu d'indigo; mais il en diffère complétement si l'on fait intervenir les agents réducteurs, qui sont sans action sur le bleu d'aniline.

Une solution d'oxyde stanneux dans un excès d'alcali caustique, solution qui réduit presque instantanément l'indigo, n'altère nullement le bleu d'aniline, à moins que la solution ne soit extrêmement concentrée et qu'on ait en même temps recours à l'intervention de la chaleur.

Dans ce cas, le bleu passe d'abord au bleu violacé, puis au jaune brunâtre.

L'intervention de l'acide nitrique pour l'obtention de cette matière colorante bleue n'est nullement indispensable.

On peut également l'obtenir dans les mêmes circonstances en remplaçant le nitrate d'aniline par l'hydrochlorate de la même base. Suivant les proportions, il se forme toujours en même temps une quantité plus ou moins grande de violet. On peut prendre, par exemple, les proportions suivantes :

10 aniline, 50 acide chlorhydrique du commerce, 40 à 50 d'eau, 4 de sucre et 1 1/2 à 3 de chlorate de potasse ou de soude.

Si l'on veut obtenir des nuances assez pures, il est important de laisser la réaction s'accomplir à une température peu élevée. Elle exige quelquefois plusieurs jours pour se terminer.

Si l'on chauffe, les réactions deviennent tumultueuses; il se forme des matières résineuses brunes et les liqueurs prennent des teintes brunes plus ou moins violacées, cramoisies ou rougeâtres.

Il est à remarquer que la teinte verte se forme beaucoup plus facilement sur toile qu'au sein des liquides, où, même dans des liqueurs acides, on peut obtenir des dépôts de couleur bleue.

M. Willm suppose, et peut-être avec raison, que l'absorption de l'oxygène peut intervenir dans la formation de la matière colorante verte.

Le perchlorure de fer, en réagissant sur le nitrate d'aniline, donne naissance à un composé bleu violacé tout à fait semblable.

Qu'on prenne une solution de chlorure ferrique parfaitement neutre Cl^3Fe^2, résultant de la dissolution de chlorure ferrique préparée par l'action du chlore sec sur des spirales de fil de fer, et qu'on la mélange avec la solution d'un équivalent de nitrate d'aniline neutre, on n'observera d'abord aucune réaction. La liqueur reste parfaitement claire et jaune. Peu à peu, elle devient pourpre et finit par déposer un précipité pulvérulent d'un bleu violacé. Ses eaux-mères restent colorées et pourpres.

En imprégnant une toile de coton de solution du mélange primitif et en l'exposant à l'air, on voit la toile se colorer en vert assez foncé, et cette couleur persiste.

En lavant la toile, au bout de quarante-huit heures, dans une eau calcaire, la toile prend une teinte bleue violacée terne. Le même effet a lieu si, après dessiccation de la toile, on vaporise et qu'on lave en eau calcaire après le vaporisage. La présence de l'oxyde ferrique sur la toile contribuant à rendre la couleur terne, on peut purifier la nuance en laissant séjourner la toile dans une eau très-légèrement acidulée par un peu d'acide chlorhydrique, lavant ensuite à grande eau.

On obtient ainsi une teinte bleue violacée qui n'est plus altérée par les alcalis, mais que les acides font virer au verdâtre.

Au lieu d'employer le chlorure ferrique neutre, on peut aussi faire usage de l'hydrochlorate de peroxyde de fer ordinaire, obtenu en dissolvant de l'oxyde ferrique hydraté dans l'acide chlorhydrique ou en oxydant du chlorure ferreux par un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique.

La solution de ce chlorure ferrique étant ordinairement acide, on y ajoute de l'aniline jusqu'à précipitation d'une petite quantité d'hydrate d'oxyde ferrique, qu'on redissout ensuite par quelques gouttes d'acide nitrique.

On obtient ainsi une liqueur verdâtre qui, appliquée sur toile, produit des taches verdâtres devenant de plus en plus foncées, à mesure qu'elles se dessèchent au contact de l'air.

En lavant en eau calcaire, la nuance verte fait également place à une nuance bleue violacée.

Il est très-probable que ces matières colorantes bleues et vertes lorsqu'elles n'ont pas été traitées par les alcalis, renferment du chlore parmi leurs éléments; car, en lavant ces toiles colorées en vert ou en bleu avec de l'eau froide, les séchant ensuite et les brûlant dans un creuset avec un mélange de nitrate de potasse et de carbonate de soude purs, le résidu, dissous dans l'eau et puis saturé par de l'acide nitrique pur, a donné, avec le nitrate d'argent, un précipité caillebotté de chlorure d'argent, parfaitement soluble dans l'ammoniaque.

Il existe cependant des bleus d'aniline présentant exactement les mêmes réactions, et qui ne peuvent contenir du chlore, puisqu'ils sont formés par des composés non chlorés.

En ajoutant à du chromate de potasse neutre du nitrate d'aniline pur et neutre, il n'y a aucune réaction : la liqueur reste jaune, et, déposée sur une toile, elle ne donne, en se desséchant, que des taches jaunes. Mais, dès qu'on ajoute de l'acide nitrique pur, de manière

à rendre la liqueur acide, il y a réaction et il se dépose un précipité bleu. La liqueur reste colorée en violet pâle.

Ce précipité bleu contient beaucoup de violet d'aniline ou d'indisine que l'alcool en extrait et qu'on peut caractériser, par la belle couleur bleue qu'il produit, avec de l'acide sulfurique.

Une autre réaction est la suivante :

Si l'on broie ensemble équivalents égaux de prussiate rouge de potasse sec et de nitrate d'aniline desséché, il n'y a aucune réaction ; le mélange se conserve presque indéfiniment.

En ajoutant de l'eau, la liqueur devient verte sans qu'il y ait immédiatement un précipité. En abandonnant le tout à 50—60° centigr. environ, il y a peu à peu formation d'un précipité d'une assez belle nuance bleue violacée. Le précipité, recueilli sur un filtre et séché, se dissout dans l'alcool avec une couleur rouge-violette assez riche.

Les eaux-mères du précipité sont rougeâtres; en les faisant bouillir, il se forme un nouveau précipité, mais d'une nuance beaucoup moins bleue; il y a en même temps dégagement de vapeurs d'acide hydrocyanique. Les dernières liqueurs restent colorées en rouge jaunâtre pâle.

Si, au lieu d'opérer ainsi, on épaissit à la gomme la solution de prussiate rouge mélangé au nitrate d'aniline, ou si l'on incorpore le mélange de ces sels secs à de l'empois d'amidon encore tiède, on obtient une couleur de nuance verte, qui s'imprime facilement sur calicot.

Le dessin, exposé à une atmosphère un peu humide et tiède, devient d'un vert clair assez vif; si l'on fait varier les proportions de prussiate rouge et de nitrate d'aniline, la nuance peut être plus ou moins foncée et le vert plus ou moins bleuâtre ou même violacé.

En vaporisant ou même en lavant, la nuance verte disparaît peu à peu pour se transformer en violet plus ou moins bleuâtre ou rougeâtre. Sous l'influence des acides, la nuance devient cette fois-ci plus bleue; par les alcalis, elle pâlit légèrement.

Il ne serait pas impossible que cette réaction, qui se distingue de toutes les autres en ce que, dans ces circonstances, on n'opère pas avec des liqueurs acides, mais avec des composés parfaitement neutres, pût donner naissance à d'utiles applications.

Nous citerons enfin une autre réaction très-remarquable, due à M. Ch. Lauth, et dont nous avons pu vérifier la rigoureuse exactitude.

C'est la production du bleu d'aniline par l'eau oxygénée.

En prenant 1 partie d'aniline, 10 parties d'acide chlorhydrique du commerce, étendu de 100 parties d'eau, et en ajoutant graduellement 2 parties de suroxyde barytique, ce dernier se dissout sans qu'il y ait en apparence la moindre réaction. Peu à peu la liqueur se colore, et, au bout de trois à quatre heures, il s'y forme un précipité si abondant de bleu d'aniline, que la liqueur présente l'aspect d'une bouillie épaisse. On filtre et on lave à l'eau bouillante, Le bleu d'aniline ainsi obtenu possède les mêmes propriétés que celui obtenu dans les réactions avec le chlorate de potasse.

Les eaux-mères renferment une petite quantité de violet d'aniline.

De ces différentes réactions, qu'on pourrait facilement multiplier et varier, nous pouvons tirer la conséquence qu'il existe plusieurs bleus d'aniline de nuances plus ou moins violacées, et présentant une composition et des caractères différents.

Les uns, obtenus par le chlore ou les acides de chlore, renferment cet élément parmi leurs particules constituantes; d'autres, obtenus par des réactifs non chlorés, l'acide chromique, le prussiate rouge, ne peuvent en contenir; les uns sont bleus sous l'influence des acides et deviennent verts lorsque l'acide est enlevé (bleu de Fritzche); d'autres, au contraire, présentent le caractère opposé. Au bleu renfermant du chlore, les alcalis peuvent enlever cet

élément sans que pour cela la nuance soit détruite et sans que la substance cesse d'être une matière colorante bleue. (Expériences de Fritzche et de Hofmann.)

Nous ajouterons enfin que nous espérons pouvoir démontrer plus tard l'existence d'un bleu d'aniline analogue au magnifique bleu de chinoline de Williams, c'est-à-dire une matière colorante qui est bleue à la lumière du jour et qui présente de beaux reflets violets à la lumière artificielle.

4° VIOLETS D'ANILINE.

Les violets d'aniline (aniléïne, indisine, phénaméïne, violine, rossolane, etc.) se forment dans un grand nombre de circonstances qui présentent presque toutes le caractère d'une oxydation, soit directe, soit indirecte, et qui se fait par voie humide; nous pouvons citer :

L'oxydation d'une solution aqueuse d'un sel d'aniline par le bichromate de potasse (procédé Perkin).

L'oxydation d'une solution aqueuse d'un sel d'aniline par le chlorure de chaux (réaction déjà anciennement connue de l'aniline, procédés Bolley, Beale et Kerkham) : il ne serait pas impossible que dans cette réaction il se formât d'abord un composé chloré, auquel le chlore serait plus tard enlevé par l'action de l'alcali caustique ou des carbonates alcalins servant à précipiter la matière colorante de sa solution aqueuse.

L'oxydation d'un sel d'aniline en solution aqueuse par le peroxyde de manganèse (procédé Kay) ou par le suroxyde plombique (procédé Price), sous l'influence d'un acide.

L'oxydation d'un sel d'aniline par une solution d'hypermanganate de potasse (procédé Williams).

L'oxydation d'un sel d'aniline par l'acide nitrique, l'acide chloreux, les chlorate, bromate e iodate de potasse, et probablement par d'autres agens oxydants, comme par exemple le prussiate rouge de potasse.

L'oxydation de l'aniline par le nitrate mercurique (procédé Gerber-Keller pour la préparation de l'azaléïne, dans lequel il se forme une matière colorante violette *sui generis*, et par une réaction qui a lieu sans l'intervention de l'eau).

Il se forme également des matières colorantes violettes dans le procédé Lauth et Depouilly (préparation du rouge d'aniline par le nitrate d'aniline), et dans le procédé Girard et Delaire (préparation de rouge d'aniline par l'arséniate d'aniline).

Nous devons cependant à M. Williams une réaction dans laquelle il se produit du violet sans qu'il y ait oxydation (*Moniteur scientifique* 1860, page 979). Le violet de M. Williams s'obtient par l'ébullition de l'ammoniaque liquide avec le produit résultant de l'action de l'iodure d'amyle sur l'aniline et les autres alcaloïdes du goudron, dont le point d'ébullition est supérieur à 177° centigrades; mais pour les alcaloïdes dont le point d'ébullition est inférieur à 177°, l'oxydation devient également nécessaire et, dans ce cas, M. Williams a fait usage d'oxyde de mercure.

M. Béchamp a également signalé la formation de matières colorantes violettes dans le procédé de MM. Frank et Renard (préparation de fuchsine par les chlorures métalliques anhydres), et dans ce cas, le violet ne peut non plus être engendré par une réaction oxydante.

Nous voyons donc qu'il existe une foule de conditions de formation des violets d'aniline, conditions en partie très-différentes les unes des autres, et qui permettent de supposer que la composition et la nature de ces violets doit être très-variable, et qu'il doit exister plusieurs violets parfaitement distincts. Cette supposition devient une certitude si l'on considère les propriétés des divers violets; ils diffèrent d'abord de couleur, les uns sont rougeâtres, d'autres bleuâtres, d'autres plus ou moins bruns; les uns donnent à la teinture des nuances très-pures et très-vives, d'autres des teintes plus ou moins ternes; les uns sont solubles dans l'eau, d'autres y sont insolubles; les uns se colorent avec les acides concentrés en très-beau bleu et

se dissolvent avec la même couleur dans l'acide sulfurique concentré froid; d'autres ne sont pas du tout altérés par les acides et donnent, avec l'acide sulfurique, une solution noire jaunâtre; d'autres sont colorés en jaune par les acides, et d'autres enfin en vert plus ou moins pur.

Il doit enfin exister des violets d'aniline non oxygénés, tandis que les autres renfermeront des quantités variables d'oxygène.

Les divergences d'opinions, quant au mode de formation et quant aux propriétés des violets d'aniline, ne peuvent non plus s''expliquer qu'en admettant plusieurs violets tout à fait distincts.

Ainsi, d'après MM. Persoz, de Luynes et Salvétat (rapport, page 42), il n'y a absolument aucune relation entre les réactions qui produisent la fuchsine et en général les rouges d'aniline et celles qui donnent naissance au violet d'aniline : ils sont d'avis que les conditions de formation de ces deux corps sont complétement différentes.

D'après M. Béchamp, au contraire (*Annales de chimie et de physique*, t. LIX, page 408), la fuchsine est un des termes de l'équation du violet et d'une base jaune, et ces deux derniers composés dérivent d'une même transformation de la fuchsine.

Nous croyons les deux opinions exactes; seulement chacune d'elles s'applique à des violets différents. D'après MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, l'aniléine (indisine) est un corps tout à fait semblable à l'indigo et on peut réaliser sur elle tous les phénomènes de réduction et d'oxydation, qu'on obtient si facilement avec l'indigo, dans les nombreuses circonstances où l'on fixe industriellement cette matière colorante bleue aux tissus (rapport, p. 43). D'après ces chimistes, l'aniléine serait donc un corps facilement réductible, et capable de se réoxyder sans altération. Ce serait un véritable indigo violet.

M. Scheurer admet une réductibilité imparfaite du violet d'aniline, qu'il a examiné avec tant de soin, puisque son composé n'est altéré que par l'action réunie du zinc et de l'acide sulfureux. Le chlore ramène la coloration primitive, mais qui cependant a subi une altération, car elle vire maintenant au rouge et ne peut plus être ramenée à la teinte violette-bleue. (*Moniteur scientifique* 1860, p. 1001). D'après M. Wilm, au contraire, le violet d'aniline est un corps très-stable, et les agents réducteurs sont sans action sur lui.

Nous avons nous-même préparé six violets d'aniline, d'après les différents procédés indiqués dans ce mémoire. Après en avoir dissous des poids égaux dans la même quantité d'alcool, nous en avons imprégné du calicot. Nous avons alors appliqué sur les parties teintes un agent réducteur énergique (une solution de chlorure stanneux dans un excès de soude caustique, en d'autres termes une solution alcaline de stannate de soude), les toiles ont été abandonnées à l'air pendant plusieurs heures, puis on les a lavées et séchées. Cette expérience a montré:

1° Que les différents violets d'aniline de diverses préparations ne communiquaient point à la toile les mêmes teintes (ce que l'expérience industrielle avait d'ailleurs reconnu depuis longtemps). Les unes étaient plus cramoisies, d'autres plus violacées ou bleutées, et il y avait également des variations très-sensibles quant à la vivacité et à la pureté des nuances.

2° Que la solution réductrice de stannite de soude n'agissait nullement avec une grande facilité sur elles; il y avait cependant des différences sensibles dans son action : généralement les violets rougeâtres étaient plus rapidement attaqués que les violets bleutés.

3° En abandonnant les toiles à l'air, la teinte primitive ne s'est pas reproduite exactement semblable au reste de la toile; les taches sont restées plus ou moins apparentes, même après le lavage des toiles.

Ayant dissout un bel échantillon de violet d'aniline du commerce de MM. Poirrier et Chappat dans de l'alcool faible, la solution, additionnée de stannate de soude en excès, a laissé précipiter toute la matière colorante sous forme de poudre violette noirâtre très-foncée. Le

précipité fut recueilli sur un filtre en toile fine. La liqueur qui s'écoulait était tout à fait incolore.

Elle resta exposée au contact de l'air pendant plusieurs jours, sans qu'il y eût coloration; de même un morceau de toile qui en était imprégné et qui fut humecté à plusieurs reprises, après s'être desséché spontanément, ne donna également aucun indice de matière colorante.

Le précipité sur le filtre fut lavé à l'eau pure jusqu'à ce que celle-ci commençât à se colorer en violet. On le fit alors sécher, après quoi il fut de nouveau dissous dans l'alcool et comparé au violet primitf. La nuance de la matière traitée par le stannite de soude était devenue (du moins d'après notre appréciation) plus vive et plus pure que le violet du commerce; mais elle avait pris en même temps une teinte sensiblement plus rouge, tandis que le violet primitif avait une belle nuance bleutée.

Dans cette expérience, nous n'avons pu reconnaître aucun indice de réduction par le stannite de soude. Nous pensons qu'on peut classer les violets d'aniline en différentes catégories, dont les principales seraient :

1° Violets non oxygénés, signalés par M. Béchamp, et qui accompagnent la production de la fuchsine. Rien n'en est connu, excepté leur existence.

2° Violets ordinaires du commerce (aniléine, indisine, phénaméine, etc.).

Ces violets ont, d'après M. Willm (*Répert. de chim. pure,* sept. 1860, p. 204), une composition qui peut être représentée par la formule $C^{36} H^{17} N^{3} O^{2}$, et un mode de formation représenté par l'équation $3 (C^{12} H^{7} N) + 6 O = 4 HO + C^{36} H^{17} N^{3} O^{2}$.

D'après M. Scheurer-Kestner (*Soc. industr. de Mulhouse,* 1860, séance du 27 juin), la formule probable serait : $C^{30} H^{14} N^{2} O^{2}$ et le mode de formation pourrait être représenté par la formule $5 (C^{12} H^{7} N) + O^{8} = 2 (C^{30} H^{14} N^{2} O^{2}) + N H^{3} + 4 HO$.

Les propriétés de l'aniléine ou indisine sont les suivantes, d'après M. Willm (nous devons faire remarquer qu'elles s'appliquent à un violet d'aniline préparé par l'action d'une solution de chlorure de chaux sur de l'acétate d'aniline) :

Pure et sèche, elle est verte et ressemble à la murexyde : elle colore l'eau en violet intense, quoiqu'elle y soit peu soluble. Ses meilleurs dissolvants sont l'alcool, l'acide acétique, la glycérine. En solution acétique et traitée par le suroxyde plombique ($Pb O^{2}$), l'aniline se détruit et l'on obtient une solution rouge, qui contient peut-être l'acide rosolique : $C^{12} H^{6} O^{2}$.

La réaction caractéristique de l'aniléine est de virer au bleu par les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés; l'addition d'eau rétablit la couleur violette.

Le chlore et l'acide nitrique décolorent l'aniléine; mais si l'action n'a pas été trop énergique, la couleur reparaît par l'addition de sulfite de soude.

C'est à M. Willm que sont dues les deux expériences suivantes, extrêmement intéressantes, qu'il a observées le premier :

Lorsqu'on traite l'hydrochlorate d'aniline par une petite quantité de chlorate de potasse, il se produit un précipité vert et une liqueur brune. Lorsqu'on imprègne de cette dernière une feuille de papier et qu'on expose celle-ci à l'air et à une température de 40 à 50°, le papier prend bientôt une belle nuance vert foncé. En poussant l'action du chlorate de potasse plus loin, on donne naissance à du violet d'aniline et enfin à de la chloranile.

En traitant l'aniline par le chlore, elle se colore en bleu intense, et si l'on opère en présence de l'air, les parties du liquide exposées à l'action de l'oxygène se colorent en vert foncé.

Nous avons déjà fait voir que, d'après M. Scheurer-Kestner, l'aniléine ou, comme il la désigne, la phénaméine est le correspondant de la naphtaméine. Cette dernière présente, en effet, les phénomènes de réduction facile que MM. Persoz, de Luynes et Salvétat attribuent à l'indisine ou phénaméine.

En ajoutant à la naphtaméine la solution de stannite de soude dont nous avons déjà parlé, nous avons observé que le mélange se décolore rapidement, surtout si l'on chauffe un peu, et l'on obtient un précipité blanc, un peu jaunâtre, surnagé d'un liquide incolore.

En abandonnant le tout au contact de l'air dans un vase ouvert, on voit la surface du précipité blanc se colorer en violet et peu à peu la reproduction de la couleur s'étend à toute la masse. La teinte de la naphtaméine redevient exactement ce qu'elle était avant la réduction.

Si l'on agite le produit décoloré dans un flacon rempli d'oxygène, celui-ci est absorbé et la coloration a lieu presque instantanément.

La naphtaméine se réduit donc comme l'indigo, avec cette différence que l'indigo réduit est soluble dans la liqueur alcaline, tandis que la naphtaméine réduite y est insoluble et se trouve dans le précipité blanc. Celui-ci peut être lavé à l'eau bouillante et conserve la propriété de se réoxyder et de se colorer à l'air.

On sait que la naphtaméine se forme dans les mêmes circonstances que la phénaméine ou l'aniléine, c'est-à-dire, par l'action d'une solution de bichromate de potasse ou de chlorure de chaux sur un sel de naphtalidine.

3° Violets composés, analogues au violet par l'iodure d'amyle de Williams.

Leur histoire est presque inconnue. Il est probable que quelques violets insolubles dans l'eau et se colorant en jaune par les acides concentrés appartiennent à cette catégorie.

4° Violets qui accompagnent la production d'azaléine et de rouge de Lauth et Depouilly.

Ces violets se caractérisent par une couleur terne, brunâtre. Ils sont solubles dans l'alcool et colorent les tissus en violet sale. Ils sont complétement insolubles dans l'eau, dans les alcalis et dans les acides, qui ne les font pas virer au bleu. Ils se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur noire jaunâtre et en sont précipités par l'eau, presque sans altération, à moins qu'on ait en même temps fait intervenir une forte élévation de température. Ils sont légers, très-friables, de nature résineuse, et se mouillent difficilement par l'eau, même contenant en dissolution des alcalis caustiques. Projetés sur des charbons rouges, ils se boursoufflent fortement et dégagent une odeur peu caractéristique, différente de celle que répandent généralement dans ces circonstances les substances azotées.

En les traitant par l'acide nitrique du commerce, il y a d'abord une réaction assez vive, accompagnée de dégagement de vapeurs nitreuses. La dissolution de la matière se fait au commencement assez rapidement; la liqueur se colore en jaune orange. A la surface nage une masse résineuse, qui diminue peu à peu de volume, mais qui ne disparaît qu'après une action très-prolongée. Cette résine lavée à l'eau n'est presque pas amère, très-cassante et se dissout partiellement dans l'ammoniaque, qu'elle colore en jaune. En laissant refroidir la liqueur, il se forme peu à peu un dépôt peu volumineux d'une matière brune rougeâtre d'apparence cristalline. Elle est presque insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, facilement soluble dans l'ammoniaque qu'elle colore en jaune assez intense. C'est un corps nitré, qui déflagre légèrement sur les charbons, mais qui est dépourvu de saveur amère. La liqueur acide dont ce produit s'était déposé, fournit, lorsqu'on y ajoute de l'eau, un dépôt floconneux et assez abondant d'un autre composé nitré, d'une couleur jaune assez pure.

Ce corps déflagre même plus fortement que le précédent sur les charbons. Il est extrêmement peu soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool, les alcalis caustiques et même les carbonates alcalins, qu'il colore en jaune foncé, surtout à l'aide d'une élévation de température.

Ce composé, que sa manière de se comporter sur un charbon rouge dénote très-évidemment pour un corps nitré, est cependant presque insipide et sans amertume. Nous n'avons cité ces quelques réactions, qui sont, du reste, sans aucune importance, que pour montrer la non-formation d'acide nitropicrique par l'oxydation de cette espèce de violet au moyen de l'acide nitrique.

5° On pourrait placer dans cette cinquième catégorie les substances colorantes bleues, plus ou moins violacées, dont nous avons parlé en décrivant les bleus d'aniline, et surtout le composé obtenu par l'action du prussiate rouge sur le nitrate d'aniline.

Dérivés colorés de la Naphtylamine.

Avant de reprendre l'étude des couleurs d'aniline, nous croyons devoir rendre compte d'un Mémoire fort important et très-intéressant de M. Roussin. (Comptes-rendus, 1861. t. LII, 22 avril, n° 16, p. 796), sur les *Dérivés colorés de la naphtylamine.*

Ce Mémoire, qui paraît avoir produit une assez grande sensation, renferme, à côté de faits déjà connus, plusieurs faits nouveaux d'un grand intérêt, et se distingue par la précision et la netteté des expériences autant que par le caractère pratique des résultats.

Il vient confirmer ce que nous avons dit dans notre Mémoire sur le rouge d'aniline, p. 4, que, probablement, dans un temps peut-être assez rapproché, la naphtaline deviendrait, comme la benzine, une matière première importante pour la production des matières colorantes artificielles, qu'elle se mettrait au niveau de la benzine et parviendrait même à la dépasser. Les recherches de M. Roussin, en nous faisant connaître un excellent procédé de préparation du chlorhydrate de niphtylamine, procédé qui à notre avis, en constitue le principal mérite, ont fait faire à la science et à l'industrie un pas important dans la direction que nous avons indiquée. (Voir *M. s.*, l. 104, p. 188.)

Pour bien apprécier la valeur de ce résultat, il ne faut point perdre de vue que la naphtaline peut être extraite, en quantité illimitée et à des prix bien plus réduits que ceux de la benzine, des goudrons des usines à gaz.

Le Mémoire de M. Roussin traite successivement de la préparation de la nitronaphtaline, de la transformation de la nitronaphtaline en chlorhydrate de naphtylamine, et enfin de la production d'un matière colorante rouge et d'une matière colorante rouge-violette avec le chlorhydrate de naphtylamine.

« *Préparation de la nitronaphtaline.* On produit dans un ballon de 8 litres 1 kilog. de naphtaline ordinaire avec 6 kilog. d'acide nitrique du commerce, et l'on dispose l'appareil au-dessus d'un bain-marie d'eau bouillante.

«La naphtaline fond d'abord et reste surnageante à la partie supérieure. On agite vivement le ballon de temps en temps : quelques vapeurs rutilantes se dégagent, et la couche huileuse gagne le fond. L'opération est alors terminée. On s'empresse de décanter l'acide surnageant, et on verse la matière huileuse dans une terrine où elle se fige rapidement. On la divise au moment de sa solidification en l'agitant sans cesse et on la lave à plusieurs reprises pour lui enlever l'excès d'acide. Pour purifier la nitronaphtaline, il suffit de la faire fondre et de la comprimer fortement à la presse après refroidissement. La nitronaphtaline fondue filtre au papier et passe aussi rapidement que l'eau. Les pains de nitronaphtaline solide sont d'une couleur rougeâtre, vus en masse; mais la poudre est d'une belle couleur jaune. Si la compression a été suffisamment énergique pour chasser une huile rouge qui imprègne la masse, la nitronaphtaline, préparée ainsi, est très-pure. On obtient à peu près la quantité théorique. Les eaux mères acides de cette préparation renferment divers produits, et notamment de la binitronaphtaline blanche qui cristallise souvent par le refroidissement. Les eaux mères contiennent encore une grande quantité d'acide azotique coloré en jaune et pourront être utilisées.

Préparation de la naphtylamine. On introduit dans un ballon six parties d'acide chlorhydrique du commerce, une partie de nitronaphtaline préparée par le procédé indiqué ci-dessus, et l'on ajoute à ce mélange une quantité de grenaille d'étain telle, qu'elle atteigne la surface du mélange. Le liquide ne doit occuper que la moitié de la capacité du ballon. On porte le ballon au bain-marie et l'on agite de temps en temps. Au bout de quelques instants une réaction énergique se déclare; la nitronaphtaline disparaît et la liqueur devient limpide, quoique colorée en brun. On décante le liquide dans une terrine en grès, contenant un mélange de 2 kilogrammes d'acide chlorhydrique du commerce et d'un kilogramme d'eau, où bientôt il se solidifie presque complétement par la cristallisation du chlorhydrate de naphty-

lamine. Lorsque cette bouillie est complétement froide, on la met à égoutter sur une toile forte, et on la soumet à une compression énergique. Pour purifier ce sel, il suffit de le dessécher complétement, de le faire dissoudre dans l'eau bouillante, d'y ajouter du sulfure de sodium pour précipiter l'étain, et de filtrer la liqueur sur du papier mouillé qui retient une matière goudronneuse. Par le refroidissement, le chlorhydrate de naphtylamine cristallise. On l'égoutte, on le comprime et on le sèche dans une étuve chauffée à + 100. Le chlorhydrate de naphtylamine se sublime facilement à la façon de l'acide benzoïque ou du sel ammoniac. Il est alors très-léger, en flocons d'une blancheur éclatante et d'une pureté absolue. Les eaux mères de la dernière cristallisation du chlorhydrate de naphtylamine peuvent servir à la préparation de la naphtylamine elle-même, ou bien être utilisées dans cet état.

« *Dérivés colorés de la naphtylamine.* Si l'on mélange deux solutions limpides et incolores, l'une de chlorhydrate de naphtylamine, l'autre d'azotite de potasse, il se produit un précipité d'un beau rouge, complétement insoluble dans l'eau. L'application de cette réaction à la teinture est extrêmement simple. Il suffit de plonger dans une solution de chlorhydrate de naphtylamine, chauffée à + 50° des écheveaux de soie ou de laine, de les tordre pour exprimer l'excédant du liquide, puis de les plonger dans une solution étendue et froide d'azotite de potasse. On lave ensuite à grande eau et l'on passe dans une eau alcaline. Les nuances que l'on peut obtenir varient, suivant la concentration des liqueurs et leur degré d'acidité, depuis la couleur aurore jusqu'au rouge marron très-foncé. Ce qui caractérise surtout cette matière colorante, c'est sa fixité. Elle est inaltérable à la lumière, inattaquable par les chlorures décolorants, l'acide sulfureux, les solutions alcalines, et les liqueurs acides. Les acides énergiques, lorsqu'ils sont concentrés, font virer cette couleur au violet tant que l'étoffe reste imprégnée d'acide. Un simple lavage à l'eau suffit pour rétablir la nuance dans toute son intégrité. Par sa stabilité exceptionnelle, cette couleur rappelle l'alizarine elle-même. Elle ne peut manquer d'entrer facilement dans la teinture industrielle. Lorsque l'on chauffe le chlorhydrate de naphtylamine brut, c'est-à-dire renfermant du protochlorure d'étain, à une température de + 230 à + 250, il reste dans la cornue une masse noirâtre, brillante, comme frittée. Cette matière est réduite en poudre fine et traitée à plusieurs reprises par l'eau bouillante pour lui enlever tout ce qu'elle renferme de soluble. Après la dessiccation, on la traite par l'alcool bouillant, qui la dissout presque complétement en prenant une coloration rouge-violette très-intense. Appliquée sur des étoffes, cette couleur est inaltérable à la lumière, aux acides, et aux alcalis. Je m'empresse, dit M. Roussin, de livrer ces premiers résultats à la publicité, et me réserve de continuer mes recherches. »

Tels sont les faits consignés dans le mémoire de M. Roussin. Comme nous l'avons déjà dit, la préparation du chlorhydrate de naphtylamine constitue un procédé très-élégant et très-pratique, qui permettra de soumettre les transformations de cette base intéressante à une étude des plus approfondies.

Nous ferons aussi remarquer, comme présentant un très-grand intérêt au point de vue scientifique, la production de la matière colorante violette-rougeâtre, qui est engendrée dans des circonstances tout à fait semblables à celles dans lesquelles la fuchsine prend naissance. (MM. Persoz, de Luyne et Salvetat ayant fait voir que les sels stanneux peuvent engendrer la fuchsine tout aussi bien que les sels stanniques.)

Il sera maintenant très-important d'examiner l'action de l'acide nitrique et des nitrates de mercure sur la naphtylamine pour constater si l'analogie se soutient et si dans ces conditions, des matières colorantes prennent également naissance, comme cela a lieu pour l'Aniline. Le chlorhydrate de naphtylamine étant décomposé par les alcalis permet de préparer avec la plus grande facilité la naphtylamine pure, cette base étant presque insoluble dans l'eau. On peut également distiller le chlorhydrate avec un léger excès de chaux, et la naphtylamine se condense dans le récipient sous forme de liquide huileux, puis par le refroidissement se prend en masse solide.

La naphtylamine se dissout facilement dans l'acide nitrique faible et bouillant, en donnant un liquide incolore ou légèrement rougeâtre; par le refroidissement le nitrate de naphtylamine cristallise en petites paillettes brillantes et incolores.

L'acide nitrique concentré *colore en violet foncé* tous les sels de naphtylamine et finit par les transformer en une matière brune. (Gerhardt. chim. arg. III. p. 466).

Quant à la réaction qui donne naissance à la matière colorante rouge, c'est-à-dire, l'action du nitrite de potasse sur le chlorhydrate de naphtylamine, elle constitue un fait déjà connu antérieurement et qui a été parfaitement étudié.

Il est à regretter que M. Roussin n'ait pas jugé à propos de citer à ce sujet les travaux de ses devanciers.

Nous l'avons mentionné dans notre mémoire sur le rouge d'aniline, où l'on lit. p. 23.

Lorsqu'on fait réagir le nitrite de potasse sur l'hydrochlorate de naphtylamine, on obtient le composé $C^{20} H^{8} N^{202}$, qui n'est rien autre chose que la naphtylamine $C_{2}^{0} H^{9} N$ dans laquelle H est remplacé par NO^{2}. En effet:

$C^{20} H^{8} (NO_{2}) N = C^{20} H^{8} N_{2} O^{2}$.

C'est la nitrosonaphtyline.

Ce corps ressemble tout à fait au rouge d'Aniline; il est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, soluble, avec une couleur pourpre bleuâtre,dans l'acide sulfurique concentré. Sa solution alcoolique, qui est d'un beau rouge, dépose par l'évaporation lente, des cristaux, doués d'un reflet vert métallique, exactement comme le rouge d'aniline pur. La découverte de cette matière colorante rouge est due à M. Perkin, et remonte à l'année 1856 (Perkin. The. Quat. Journ. of. Chemic. Sociétés, avril 1856).

Le corps analogue existe dans la série de l'aniline et se forme exactement dans les mêmes circonstances.

C'est la nitrosophényline $= C^{12} H^{6} N^{2} O^{2} = C^{12} H^{6} (NO^{2}) N$.

Ce composé est presque insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans les acides. L'acide chlorhydrique concentré, l'acide sulfurique dilué le dissolvent avec une magnifique couleur cramoisie. Sa solution alcoolique est d'un rouge formé par transmission et entièrement transparente ; vue par réflexion, elle paraît opaque et d'un beau rouge orangé, comme si elle tenait du vermillon en suspension. (Perkin. The Quat. Journ. of the Chemic. Sociétés. Avril 1856. p. 18).

Chacune de ces matières n'existe pas seule; elle a un isomère, qui est également rouge. Quoique ayant la même formule et la même composition, ce sont cependant des matières colorantes différentes.

M. Ch. Wood (Philos. Mag. (4) XVIII n° 117, p. 68: et (Erdmann.Journ. fur. prat. Chem. LXXX. p. 165. 1860) a décrit les propriétés de la *ninaphtylamine*, dont la formule est $C^{20} H^{8} N^{2} O^{2}$, qui est une base d'un rouge carminé, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther et qui forme avec les acides des sels incolores.

Le composé correspondant de la série anilique n'a point encore été décrit, mais on peut prédire qu'il existe et que le *nianiline* a pour formule $C^{12} H^{6} N^{2} O^{2}$

La nitrosonaphtyline se trouve également décrite dans l'ouvrage classique de Gerhardt. (Chim. organiq. t. IV, p. 1025),

En effet on y lit:

« Nitronaphtyline. — $C^{20} H^{8} N^{2} O^{2}$. Cette substance se précipite par l'addition du nitrite de potasse à la solution du chlorhydrate de naphtylamine. Il suffit pour l'obtenir pure, de la laver, de la sècher et de la reprendre par l'alcool bouillant.

Sa solution alcoolique, qui est d'un beau rouge, la dépose par l'évaporation lente, sous la forme de petits cristaux, très-foncés, doués d'un reflet vert métallique, comme la murexide. Les acides colorent la solution en violet; les alcalis rétablissent la couleur primitive. *La solution teint en orangé le coton, la toile, le papier, etc.* »

Nous ajouterons que, d'après des renseignements qui nous sont parvenus il y a déjà plusieurs mois, M. Parkin s'était livré à une longue série d'essais, par l'application de la nitrosonaphtalyne à la teinture des tissus ; mais les résultats ne paraissent pas avoir été entièrement satisfaisants.

Nous ferons encore une observation sur le procédé de préparation de la nitronaphtaline. Ayant eu à préparer plusieurs kilogrammes de nitronaphtaline, (pour l'étude des dérivés colorés de la naphtaline) nous avons pu comparer les divers procédés indiqués dans les ouvrages de chimie. Le procédé suivi par M. Roussin, qui est le même que celui de Laurent, présente l'inconvénient suivant.

Si la température de l'acide dans le bassin s'élève un peu rapidement, la nitronaphtaline formée fond avant que toute la naphtaline ait eu le temps de se transformer. La naphtaline non attaquée se dissout alors dans la nitronaphtaline et se trouve par là même soustraite à l'action directe de l'acide nitrique. Il faut entretenir la chaleur pendant assez longtemps pour que cette naphtaline se transforme en nitronaphtaline, et pendant ce temps une bonne partie de la nitronaphtaline, formée d'abord, se convertit elle-même en binitronaphtaline ou même en produits plus oxygénés. Nous avons trouvé plus avantageux de suivre le procédé indiqué dans l'ouvrage de Gerhardt, (t. III, p. 446) en le modifiant très-légèrement.

On mélange quatre à cinq parties d'acide nitrique du commerce avec une partie d'acide sulfurique et on laisse refroidir. La température du mélange n'étant plus que de 20 à 25°, on y introduit de la naphtaline bien broyée. On abandonne le tout pendant plusieurs jours, en remuant le mélange de temps à autre, de manière à empêcher des agglomérations. On jette enfin le tout sur un entonnoir et on lave à l'eau froide. On termine le lavage avec l'eau bouillante, qui fait fondre la nitronaphtaline, laquelle s'écoule du filtre et se rassemble sous forme de liquide huileux dans la capsule placée sous l'entonnoir et s'y concrète en une masse jaune citrine, qu'on purifie en l'exprimant très-fortement

---

Action des nitrates mercureux et mercurique sur la naphtylamine.

Par M. Ch. du Wildes.

Dans le chapitre précédent, page 74, extrait du n° du 1er mai du *M. S.*, nous avons indiqué combien il serait intéressant de connaître l'action de l'acide nitrique et des nitrates de mercure sur la naphtylamine, cette action devant probablement (par analogie avec ce qui a lieu avec l'aniline) donner naissance à des produits colorés.

Les recherches de M. du Wildes, faites dans le laboratoire de M. Melsens, viennent de faire faire un premier pas vers la solution de la question, que nous avions posée. M. du Wildes prépare la naphtylamine en mélangeant dans une capsule 3 parties de naphtylamine fondue avec 2 parties de limaille de fer très-pure et très-divisée, et en traitant le mélange par 2 parties d'acide acétique concentré du commerce.

Une action très-énergique accompagnée d'une vive effervescence et d'une forte élévation de température se manifeste immédiatement. Quand l'action est terminée, le produit est mêlé entièrement à 1 1/2 partie de chaux vive, et distillé dans une cornue. La naphtylamine ainsi obtenue est encore brute et refuse quelquefois de cristalliser. Pour l'obtenir pure et en cristaux, on la redistille dans un courant d'hydrogène.

En traitant cette naphtylamine au bain-marie par le tiers de son poids de nitrate mercureux ou mercurique, on voit au bout de quelques secondes sa couleur se foncer et en moins d'une minute la matière devient d'un noir foncé.

On retire alors du feu, car si l'action se prolonge, il en résulte une véritable combustion et destruction du produit.

La réaction régulière se passe sans dégagement de gaz; on trouve au fond du vase du mercure métallique. Le produit ainsi obtenu est un corps visqueux, noir, amorphe, se liquéfiant facilement par la chaleur, insoluble dans l'eau et dans les huiles légères de goudron. Cette propriété est mise à profit pour lui enlever la naphtylamine qu'il pourrait encore contenir.

Le produit ainsi purifié est soluble dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois auxquels il communique une magnifique couleur violettte. Cette couleur devient très-foncée, si la solution est tant soit peu concentrée.

Les dissolutions ont la propriété de teindre les tissus en violet. La couleur se développe encore en faisant bouillir dans une dissolution d'acide tartrique.

Les alcalis et le contact de l'air altèrent cette couleur.

M. du Wildes propose de la nommer *violet de naphtylamine.*

Mode et formation, propriétés, composition des couleurs d'aniline.

Depuis la publication de notre dernier article (*Moniteur scientifique* 1861, 15 février, p. 73 et page 62 de cette brochure), nous avons reçu de Manchester la spécification de la patente prise par MM. Crace Calvert, Charles Lowe et Samuel Clift, et datée du 11 juin 1860.

Elle concerne le vert et le bleu d'aniline, obtenus directement sur les fibres textiles par oxydation de l'aniline, et sur lesquels nous avons déjà précédemment publié nos propres expériences, bien plus complètes que celles des chimistes anglais cités.

Nous extrayons néanmoins de leur patente la substance principale.

Leur invention consiste, d'abord dans la production d'une matière colorante verte insoluble obtenue par oxydation de l'aniline ou de ses homologues : toluidine, xylidine, cumidine, directement sur fil ou toile; ils nomment cette couleur *emeraldine;* ensuite dans la conversion de la couleur verte ainsi obtenue en une couleur bleue, nommée *azurine*, par l'action d'alcalis ou de sels alcalins ou par des agents oxydants.

Pour préparer l'émeraldine on imprégne la fibre textile avec une solution de chlorate de potasse, renfermant 4 onces (113 gr.) de chlorate par gallon (4 litres 543) d'eau; on fait sécher et on foularde, ou l'on imprime un sel acide d'aniline. Les auteurs emploient de préférence une solution de tartrate ou d'hydrochlorate d'aniline renfermant 1 0/0 d'aniline.

On laisse la toile exposée à l'air pendant 12 heures, après lesquelles la couleur verte est complétement développée.

On peut également obtenir l'émeraldine en imprimant une couleur toute faite, composée de:

Solution d'un sel acide d'aniline (renfermant 1 kilog. d'aniline), soit :

Tartrate ou hydrochlorate.	3 kilog.
Empois d'amidon ou de fécule. . .	60 »
Chlorate de potasse.	1 »

Le chlorate de potasse doit être dissous dans l'empois pendant qu'il est encore bouillant, et la solution concentrée d'aniline n'est ajoutée qu'après refroidissement complet.

Pour convertir la couleur verte en bleue (azurine) ou violette, on fait bouillir la fibre textile colorée en vert avec une solution alcaline faible ou avec de l'eau de savon, et l'on fait sécher.

La solution alcaline doit renfermer 1 once de soude caustique par gallon d'eau, et l'eau de de savon, 4 onces de savon par gallon.

On peut aussi faire passer les toiles dans une solution aqueuse de chromate ou de bichromate de potasse, renfermant une once de sel par gallon :

On rince et on fait sécher.

Les couleurs ainsi produites n'ont pas besoin de l'intervention d'albumine ou d'un autre mordant pour être parfaitement fixées.

Le rédacteur du journal (*Chemical News*, 1861, 23 février, p. 126), après avoir reproduit cette patente, la fait suivre des observations suivantes, que nous approuvons complétement.

On sait que bien des efforts ont été tentés pour appliquer l'aniline directement sur la toile et l'y convertir en matière colorante. Mais la plupart des essais n'ont guère donné de résultats avantageux.

Si l'on fait passer une toile imprégnée d'un sel d'aniline dans une solution de chromate ou de bichromate de potasse, elle se colore immédiatement en vert sale, et la couleur se change en une nuance violacée en faisant bouillir ensuite en eau de savon,

Si la solution d'aniline est assez concentrée, les toiles deviennent presque noires dans le bain de chromate.

Il serait donc assez intéressant de voir dans le commerce des toiles coloriées d'après le procédé décrit dans la patente.

M. Richard Smith, dans deux patentes, datées la première du 11 août 1860, et la seconde du 17 août 1860, a décrit les procédés suivants, pour la préparation des violets d'aniline. (Newtons, London, *Journal of Arts*, avril 1861, p. 224.)

1° *Préparation du violet d'aniline par le prussiate rouge.*

On mélange équivalents égaux de sulfate ou d'hydrochlorate d'aniline et de prussiate rouge de potasse, dissous chacun dans 10 parties d'eau. On fait bouillir pendant une demi-heure; il se dégage de l'acide hydrocyanique, et en abandonnant le tout pendant 24 à 28 heures, il se forme un précipité de couleur foncée, renfermant le violet d'aniline, une matière brune et du bleu de Prusse : les eaux mères contiennent du prussiate jaune de potasse.

Le précipité recueilli sur un filtre, lavé avec de l'eau froide, est desséché à 100°, épuisé par du naphte minéral qui dissout la matière brune, desséché de nouveau, puis traité par de l'esprit de bois, qui dissout le violet d'aniline. Cette solution est distillée si l'on veut obtenir la matière colorante à l'état sec.

2° *Préparation du violet d'aniline par le chlore ou l'acide hypochloreux.*

A une solution aqueuse saturée d'un sel soluble d'aniline, toluidine, xylidine, cumidine, on ajoute de l'eau de chlore à moitié saturée, et dans des proportions telles, qu'il y ait 1 à 3 équivalents de chlore sur 1 équivalent d'aniline. Plus on emploie de chlore, plus le violet tire au rougeâtre.

Au lieu d'eau de chlore, il vaut mieux employer une solution de sulfate de soude (renfermant 2 0/0 de sel) saturée de chlore. Cette solution renferme de l'acide hypochloreux, du chlorure de sodium et du bisulfate de soude.

On peut opérer dans des vases en plomb.

Après avoir abandonné le mélange pendant 12 heures, il se dépose un précipité noir, qu'on rassemble sur un filtre, qu'on lave avec de l'eau et qu'on purifie de la manière suivante :

Au précipité lavé, on ajoute une solution de soude caustique renfermant environ 5 0/0 de soude; on mélange bien, et au bout de 2 heures, on filtre.

Il s'écoule une liqueur brune sale, et on lave à l'eau froide, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient presque incolores.

Le précipité lavé est traité par l'eau bouillante, qui dissout le violet d'aniline; on filtre bouillant et l'on ajoute à la solution limpide une petite quantité de chlorure de calcium qui repréecipite la matière colorante. Cette dernière est recueillie sur un filtre et lavée à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux des lavages commencent à prendre une teinte violette. Le violet d'aniline, après l'avoir laissé bien égoutter, est conservé en pâte ou desséché pour être ensuite dissous dans l'esprit de bois.

Les violets, ainsi préparés, sont employés comme ceux obtenus par les chromates, manganates, etc. ; ils possèdent des propriétés chimiques analogues, mais leur nuance est plus pure et plus bleuâtre.

MM. John Dale et H. Caro (*Chemic-News*. 1861, n° 61, fev., p. 79.) ont conseillé l'emploi de sels cuivriques pour la préparation d'un violet d'aniline.

On opère de la manière suivante :

Un équivalent d'un sel neutre d'aniline (p. ex. d'hydrochlorate d'aniline) est mélangé avec 6 équivalents de chlorure cuivrique (Cl Cu), dissous dans une quantité d'eau égale à 30 fois le poids de l'aniline employée.

On fait bouillir le tout, jusqu'à ce qu'il se soit formé un précipité d'une couleur très-foncée. Ce précipité est recueilli sur un filtre et lavé avec une solution faible d'alcali caustique ou de carbonate alcalin, jusqu'à ce que tous les chlorures solubles aient été enlevés.

En traitant ensuite le précipité lavé par de l'eau bouillante, le violet d'aniline entre en solution et est de nouveau précipité par l'addition d'alcali caustique ou de carbonate alcalin. Le précipité ainsi purifié, ayant été recueilli et séché, est dissous dans de l'esprit de bois pour être employé à la teinture ou à l'impression.

Le précipité primitif de couleur foncée, épuisé par l'eau bouillante, contient toujours encore une certaine quantité de matière colorante, qu'il refuse de céder à l'eau, même après une ébullition prolongée. Pour y arriver, on fait sécher ce précipité à 100° et on l'épuise par l'esprit de bois d'une densité de 0. 95. La solution méthylique est distillée dans un alambic, pour volatiliser et condenser l'esprit de bois, et le résidu de l'alambic est de nouveau épuisé par l'eau bouillante.

La matière colorante se dissout maintenant et est précipitée de sa solution aqueuse par un alcali ou un carbonate alcalin. Le précipité recueilli et séché est à son tour redissous dans l'esprit de bois.

Bleu d'aniline.

Dans ces derniers temps, nos connaisances sur le bleu d'aniline se sont trouvées notablement étendues par plusieurs découvertes, soit industrielles, soit scientifiques.

MM. Girard et de Laire ont fait breveter un procédé de préparation de bleu d'aniline, qui consiste à chauffer pendant un temps prolongé du rouge d'aniline avec un excès d'aniline.

D'un autre côté, MM. Persoz, de Luynes et Salvétat (*Comptes-Rendus*, 1861, n° 14, p. 100), ont publié une notice très-intéressante sur la production d'une matière colorante bleue, qu'ils désignent sous le nom de *Bleu de Paris*, en chauffant pendant 30 heures de la fuchsine ou les matières premières qui la produisent, avec un excès d'aniline.

On voit d'après cela que la préparation du bleu de MM. Girard et de Laire et du bleu de Paris reposent sur le même principe, et il est extrêmement probable que ces bleus sont identiques.

Les proportions indiquées par les auteurs sont les suivantes :

9 grammes de bichlorure d'étain, et 16 grammes d'aniline chauffés pendant 30 heures dans un tube scellé, à la température de 180°, ne fournissent ni du rouge ni du violet, mais du bleu soluble dans l'eau. Lorsqu'on brise les tubes dans lesquels la réaction s'est effectuée, on en retire une masse noirâtre et visqueuse, qui, épuisée par l'eau bouillante, la colore en bleu foncé.

La solution filtrée, additionnée de sel marin, laisse précipiter la matière bleue, qu'on reçoit sur un filtre, tandis que la liqueur qui passe, possède une teinte verte plus ou moins prononcée.

On reprend le précipité bleu, qu'on dissout dans l'eau, et on précipite de nouveau par le chlorure de sodium. On recommence plusieurs fois cette opération pour séparer complétement la matière verte ; enfin on précipite une dernière fois par quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; la matière bleue se sépare en flocons qui, recueillis sur un filtre, sont lavés d'abord avec de l'eau aiguisée d'acide hydrochlorique, enfin avec de l'eau pure.

Le lavage est terminé lorsque l'eau qui passe commence à se colorer en bleu.

Le bleu de Paris est soluble dans l'eau, l'alcool, l'esprit de bois et l'acide acétique; il est insoluble dans l'éther et le sulfure de carbone. Une solution alcoolique bouillante le laisse déposer par le refroidissement en aiguilles bleues brillantes, rappelant par leur aspect le sulfate de cuivre ammoniacal. Chauffé, il fond et se décompose en produisant des vapeurs violettes.

L'acide sulfurique le dissout en une couleur ambrée, qui repasse au bleu pur par l'addition d'eau.

Les acides sulfureux et chromique ne l'altèrent pas, mais le chlore et l'acide nitrique le détruisent; ce dernier en produisant une couleur brun grenat. Le bleu de Paris est précipité de sa solution aqueuse par des acides, les alcalis et les sels, qui paraissent agir à la manière des dissolutions salines sur les matières colorantes et les savons.

C'est ainsi qu'agissent l'ammoniaque, la soude, le chlorure de chaux, le bichromate de potasse, le sel marin, le phosphate de soude, etc. Le bleu de Paris ne présente pas de phénomènes de réduction, dans les circonstances dans lesquelles l'indigo est réduit.

M. Béchamp, dans une Note sur les matières colorantes engendrées par l'aniline ou ses homologues. (*Comptes-Rendus* 1861, L. II, n° 11, p. 538) est venu apporter un appui, à l'opinion toujours soutenue par nous, qu'il existe plusieurs bleus, violets et rouges d'aniline, en admettant maintenant également l'existence de plusieurs violets parfaitement distincts. A la vérité, M. Béchamp dit encore qu'on ne connaît jusqu'ici *avec certitude* qu'un seul rouge d'aniline, qui est la fuchsine; mais le premier pas est fait, et nous espérons qu'avant trop longtems, M. Béchamp partagera notre manière de voir et admettra également l'existence de plusieurs rouges d'aniline parfaitement distincts.

Les violets d'aniline admis par M. Béchamp sont :

1° *Le violet de Perkin, appelé indisine.* Il se produit par voie humide. Il est soluble avec une couleur verte ou bleue verdâtre dans l'acide sulfurique. Par l'addition d'eau, la solution passe au rouge violacé et n'est décolorée ni par un grand excès d'ammoniaque, ni par un excès de bisulfite de potasse. Si dans la dissolution sulfurique étendue d'eau, ou dans celle qui a été traitée par le bisulfite, on ajoute un excès d'acide hydrochlorique fumant, la liqueur passe au bleu indigo, pour revenir au rouge violacé, lorsqu'on l'étend d'eau.

2° *Le violet produit à 200° C* et en quelque sorte par voie sèche, par l'action des *agents oxytants* sur l'aniline, ou par celle des *agents chlorurants* sur l'aniline *convenablement hydratée,* ou enfin par celle de la *même aniline sur la fuchsine.*

Ce violet est moins soluble dans les acides et dans l'eau que la fuchsine. Il se dissout avec une couleur rouge brun dans l'acide sulfurique concentré ; par l'addition d'eau une partie du composé se sépare inaltéré et la liqueur se colore en violet. La solution aqueuse ou sulfurique de ce composé se décolore par l'ammoniaque comme la fuchsine; l'addition d'acide fait reparaître la couleur. L'addition du bisulfite de potasse dans la dissolution acide la décolore peu à peu; l'acide chlorhydrique ne fait pas reparaître la couleur et ne développe pas de coloration bleue.

L'acide chlorhydrique fumant fournit, avec la dissolution de ce violet, une liqueur jaune-rouge sale, qui devient incolore lorsqu'on l'étend d'eau.

Ces deux espèces de violets, quoique très-différents de propriétés, présentent tous les deux, à l'état sec et cristallisés, des reflets cuivrés et verts très-beaux.

3° *Violet dérivé du nitrate d'aniline.* Ce violet d'après M. Béchamp ne possède ni les propriétés de l'indisine, ni celles du second violet.

4° *Violets de substitution de la fuchsine.* Comme exemple, l'auteur cite la couleur violette, obtenue en attaquant la fuchsine par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse.

En même temps que les violets, qui se forment sous l'influence du chlore, du brôme, de l'iode, il se produit une substance bleue et une base nouvelle fort intéressante en ce qu'elle

est violette à l'état isolé, presque insoluble dans l'eau et donnant des sels dont les dissolutions sont d'un bleu d'une pureté admirable.

Ces dissolutions bleues passent au rouge par les alcalis, et si les liqueurs ne sont pas excessivement étendues, la base se précipite de nouveau. Les sels bleus de cette base sont susceptibles de teindre en bleu.

M. Béchamp fait observer à cette occasion que l'aniline pure se colore toujours en violet et jamais en bleu par le chlorure de chaux. La coloration bleue ne s'aperçoit que quand l'aniline contient de l'acide phénique. En effet, lorsqu'on verse 1 équivalent d'acide phénique et 1 équivalent d'aniline dans une grande quantité d'eau et qu'on y ajoute avec soin du chlorure de chaux liquide, on voit bientôt se produire une superbe coloration bleue indigo pure. Si ensuite on y verse du carbonate d'ammoniaque, du carbonate de chaux se précipite et il reste en dissolution un sel ammoniacal également bleu. Toutefois, l'acide de ce sel est rouge, car si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique, la liqueur passe au rouge et redevient bleue par les alcalis, absolument comme le tournesol.

L'acide rouge de ces sels peut servir à la teinture. Ni l'aniline, ni l'acide phénique (phénol) purs, ne se comportent de cette façon.

Dans l'expérience citée, on peut remplacer l'aniline par la toluïdine.

Dans la réaction de M. Berthelot (réaction de l'hypochlorite de chaux sur le phénol, additionné d'ammoniaque, qui donne naissance à une matière colorante bleue); il arrive aussi quelquefois que l'addition d'un acide fait virer la couleur au rouge.

Rouges d'aniline.

Aux procédés de préparation des rouges d'aniline, dont nous avons déjà rendu compte précédemment, nous devons en ajouter quelques autres, qui forment l'objet de diverses patentes prises en Angleterre.

Nous ne nous arrêterons pas à ceux qui ne constituent que de légères modifications des procédés généralement connus, tels que, l'emploi d'hydrochlorate d'aniline mélangé avec de l'oxyde rouge de mercure, qui n'est qu'une paraphrase du procédé de MM. Renard et Franc, puisque la réaction est la même que si l'on faisait usage d'aniline et de chlorure mercurique, etc.

MM. John Dale et H. Caro. (*Chemic-News*, 1861, 2 fév., p. 79) opèrent de la manièresuivante:

On mélange 2 parties d'aniline avec 2 parties de nitrate de plomb réduit en poudre fine et on chauffe au point d'ébullition de l'aniline (182° centigr.). On ajoute alors graduellement et en remuant constamment une partie d'acide phosphorique anhydre en évitant que la température ne dépasse 200°. L'opération est achevée au bout de une heure et demie à deux heures. La matière colorante est extraite de la masse refroidie par de l'eau bouillante et on la précipite de la solution aqueuse par l'addition de sel marin. Le précipité purifié est enfin dissous dans de l'esprit de bois.

Il nous semble qu'au lieu de faire usage successivement d'aniline et d'acide phosphorique anhydre, au point de vue de l'économie, il serait préférable de combiner d'avance l'aniline avec de l'acide phosphorique ordinaire et de faire ensuite réagir le nitrate de plomb sur le phosphate d'aniline.

Les mêmes auteurs indiquent encore le procédé suivant :

On sature une partie d'aniline avec du gaz hydrochlorique sec. L'hydrochlorate d'aniline sec résultant de cette opération est chauffé à 180°—200° pendant une heure et demie à deux heures, pendant lesquels on y introduit successivement et par petites portions à la fois 2 parties de nitrate de plomb sec et pulvérisé. Le rouge d'aniline est extrait de la masse résultant

de cette opération, au moyen d'eau bouillante et la purification de la matière colorante s'achève à la manière ordinaire,

M. R. Smith, de Glascow. (*Newton, London. Journal of Arts*, avril 1861, p. 224) a fait patenter les procédés suivants, pour la préparation de rouges d'aniline.

1° Ébullition de 3 parties de perchlorure d'antimoine avec 4 parties d'aniline, jusqu'à ce que le tout ait pris une teinte rouge intense et se convertisse par le refroidissement en une masse résineuse couleur de bronze.

C'est le procédé de MM. Renard; seulement substitution du perchlorure d'antimoine au perchlorure d'étain.

2° On chauffe 3 parties d'hydrochlorate d'aniline sec dans un vase en cuivre jusqu'à fusion, puis on y ajoute 1 1/2 partie d'acide antimonieux $Sb^2 O^4$ (ou plutôt d'un mélange d'acide antimonieux et d'acide antimonique, puisqu'on le prépare en oxydant de l'antimoine par de l'acide nitrique concentré et en calcinant au rouge sombre le produit de cette oxydadion) On entretient la chaleur à environ 180° tant qu'il y a réaction. Le produit obtenu est épuisé par l'eau bouillante; à la solution, on ajoute un peu de craie, qui sature l'acide et détermine la précipitation d'une quantité notable de matière colorante; la précipitation est complétée par l'addition de sel marin. Le précipité brut, étant séparé des eaux mères, est de nouveau épuisé par l'eau bouillante, et la solution filtrée est additionnée de sel marin, pour précipiter le rouge dans un plus grand état de pureté. On le recueille sur un filtre, et on le fait sécher, ou bien on prépare des solutions concentrées au moyen d'esprit de bois, ou par de l'acide acétique ou par une solution d'acide tartrique. Pour l'impression ces solutions saturées sont épaissies à l'albumine.

Au lieu d'acide antimonieux on peut aussi faire usage de peroxyde de bismuth.

3° On chauffe trois parties d'hydrochlorate d'aniline sec, au point de les faire fondre et on y ajoute ensuite une partie d'oxyde stannique et une quantité de sable suffisante, pour convertir le tout en une masse pulvérulente. En remuant constamment, on entretient cette dernière à une température de 177° environ, jusqu'à ce qu'elle présente l'aspect de bronze pulvérisé. On laisse refroidir et on extrait du produit la matière colorante purifiée, en suivant la marche déjà décrite.

A la place d'oxyde stannique, M. Smith indique encore les oxydes ferrique et mercurique comme pouvant être utilisés; il indique en même temps l'usage de sulfate d'aniline conjointement avec les oxydes ferrique et cuivrique.

On le voit, ces procédés ne se distinguent guère par leur nouveauté ou par leur originalité. Les réactions qu'ils présentent rentrent dans celles qui constituent la base des procédés pratiqués en France. Cependant, comme la même réaction, suivant les circonstances, suivant le *modus faciendi*, peut donner des produits à nuances un peu variées et qu'en fait de matières colorantes, les différences de teintes et de nuances, quelque peu considérables qu'elles puissent être, peuvent cependant avoir une certaine importance pour les applications industrielles, il se pourrait qu'on pût trouver avantage dans certains cas, à faire usage de sels d'aniline en contact avec des oxydes en place d'aniline en contact avec des sels métalliques.

Examinons maintenant quelles peuvent être la nature, la composition et la constitution des matières colorantes rouges, qui prennent naissance par suite des réactions, que nous avons passées en revue.

De même qu'on est obligé d'admettre plusieurs bleus et violets d'aniline parfaitement distincts, il faut également admettre l'existence de plusieurs rouges d'aniline.

Nous les classerons en deux grandes divisions.

1° *Rouges d'aniline non oxygénés* ou *fuchsines*, engendrés par l'action des corps non oxigénés sur l'aniline anhydre.

2° *Rouges d'aniline oxygénés* ou *azaléïnes*, obtenus par la réaction de composés oxygénés et oxydans sur l'aniline anhydre ou hydratée.

Dans cette seconde catégorie, nous comprendrons le rouge d'aniline obtenu par Williams par la réaction de l'hypermanganate de potasse sur une solution aqueuse d'un sel d'aniline et la roséine de Price, préparée en faisant réagir deux équiv : de suroxyde plombique sur un équiv : de sulfate d'aniline.

Tandis que les violets d'aniline sont généralement obtenus avec des solutions aqueuses, donc, sous l'influence de l'eau en grand excès, les rouges d'aniline au contraire (excepté ceux de Williams et Price et celui obtenu par M. Willm, en faisant réagir PbO^2 sur de l'aniline violette dissoute dans l'acide acétique) s'obtiennent la plupart du temps, ou sans l'intervention de l'eau ou seulement sous l'influence d'une petite quantité d'eau de constitution.

Passons à l'examen de chacune des deux catégories de rouges d'aniline.

1° *Rouges d'aniline non oxygénés* ou *fuchsines*.

Les fuchsines prennent naissance en faisant réagir sur l'aniline anhydre, *a*, les corps simples halogènes, chlore, brome, iode, etc : *b*, des chlorures, bromures, iodures, fluorures métalliques et anhydres : *c*, des chlorures, bromures, iodures organiques anhydres comme par exemple l'iodoform, les sesqui et bichlorure de carbone, le chlorure d'Elayle, etc.

C'est à l'étude de cette dernière réaction qu'est due la première découverte de la fuchsine.

En effet, déjà en 1856, M. Natanson (*Ann. de chem. u· pharm.* T. XCVIII, p. 297) en étudiant l'action du chlorure d'élayle (liqueur des hollandais) sur l'aniline, observa la formation d'une matière colorante rouge. Ayant enfermé un mélange de ces deux corps dans un tube en verre scellé à la lampe, et l'ayant chauffé à 200°, il remarqua que le liquide, qui d'abord était incolore, prit peu à peu une couleur rouge de sang extrêmement foncée.

En ouvrant le tube au bout de quelques heures, il vit qu'une partie notable de la substance était soluble dans l'eau, tandis que l'aniline et le chorure d'elayle y sont presque insolubles.

L'expérience de Natanson a été répétée récemment par M. Bolley (*Rapport sur la fuchsine et l'azaléine, basé sur des expériences originales et sur des analyses de M. Schultz*, par le docteur Bolley de Zurich), qui a constaté que la masse rouge ainsi obtenue possédait toutes les propriétés de la fuchsine ordinaire de MM. Renard et Franc.

Dans l'expérience de M. Hofmann, réaction du bichlorure de carbone sur l'aniline, la formation de la fuchsine fut constatée d'une manière beaucoup plus explicite et plus détaillée, et elle a depuis été vérifiée par les expériences de MM. Gerber-Keller, Dolfus-Galline, Monnet et Dury. MM. Persoz, de Luynes et Salvétat ont même trouvé qu'il se formait, outre la fuchsine, un autre rouge d'aniline s'en distinguant par son insolubilité dans les alcalis caustiques.

La manière dont se forme la fuchsine aux dépens de l'aniline et des agents générateurs cités n'est point encore constatée d'une manière certaine.

MM. Persoz, de Luynes et Salvétat sont disposés à croire que le développement de la fuchsine, si tant est qu'elle dérive uniquement de la molécule aniline, serait dû à une modification physique, en un mot à un changement d'état moléculaire provoqué par l'agent chimique variable que l'on met en présence de l'aniline (Rapport sur le rouge d'aniline, p. 26, 27 et 28).

D'après cela la fuchsine aurait la même composition que l'aniline et sa formule serait $C^{12} H^7 N$ ou un multiple, c'est-à-dire $C^{24} H^{14} N^2$ ou $C^{36} H^{21} N^3$.

Cette manière de voir est extrêmement séduisante au premier abord, tant à cause de sa simplicité, que parcequ'elle paraît expliquer un grand nombre de faits et qu'elle s'accorde avec la circonstance qu'une multitude de corps, quels que soient les dosages, sont capables d'opérer la transformation de l'aniline en rouge d'aniline.

Il paraît d'ailleurs très-probable que, lors de cette transformation, il y a condensation de plusieurs molécules d'aniline en une seule, et il ne serait nullement impossible que le composé $C^{36} (H^{21}) N^3$, par exemple, ne fût un corps coloré.

Mais, d'un autre côté, il est difficile d'admettre qu'en présence d'agents aussi énergiques que le brôme, l'iode, le chlorure stannique, il n'y ait que des changements d'état moléculaire et qu'il ne se forme en même temps des produits de substitution. En effet, l'aniline en contact

avec le brôme donne naissance à de la tribromaniline et du bromhydrate d'aniline; l'iode convertit sur le champ l'aniline en un mélange d'iodhydrates d'aniline et de iodaniline.

D'après M. Béchamp la formule de formation de la fuchsine est la suivante :

$$3\,(C^{12}\,H^{7}\,N) + (2\,Cl^{2}\,Sn) + HO = 2\,(H\,Cl,\ C^{12}\,H^{7}\,N,\ Cl\,Sn) + C^{12}\,H^{6}\,NO.$$

Aniline. Chlorure stannique. Eau. Chlorhydrate d'aniline. Chlorure stanneux. Fuchsine de M. Béchamp.

Si cette formule est exacte il s'en suit que la fuchsine anhydre de MM. Renard doit avoir pour formule et composition :

$$C^{12}\,H^{6}\,N\,O - H\,O = C^{12}\,H^{5}\,N.$$

Ou ce qui nous paraît plus probable :

$$C^{12}\,H^{6}\,NO,\ H\,Cl - HO = C^{12}\,H^{5}\,N + H\,Cl = C^{12}\,H^{6}\,Cl\,N.$$

Sous l'influence de l'eau, ce corps déterminerait la décomposition d'un équivalent d'eau qui entrerait dans la formule, en provoquant en même temps la formation d'acide chlorhydrique.

$$C^{12}\,[H^{6}\,Cl]\,N + HO = C^{12}\,H^{6}\,ON + H\,Cl.$$

Fuchsine de MM. Renard. Eau. Chlorhydrate de fuchsine de MM. Béchamp.

La fuchsine formée par l'action du brôme, aurait en conséquence pour formule $C^{12}\,H^{6}\,Br\,N$, celle engendrée par l'iode serait $C^{12}\,H^{6}\,J\,N$; celle préparée avec le fluorure d'étain serait représentée par la formule $C^{12}\,H^{6}\,Fl\,N$.

Ces composés seraient donc des isomères de l'aniline monochlorée, de l'aniline monobromée, de l'iodaniline. etc.

Sans vouloir prétendre que ces formules, dérivées de celle de M. Béchamp, représentent en réalité la composition des fuchsines dont nous nous occupons, nous pensons cependant qu'il se passe quelque chose d'analogue dans les réactions qui leur donnent naissance.

On ne peut d'abord nier, puisque l'aspect seul des produits en est la preuve, qu'il ne se forme des matières colorantes rouges dans les réactions de l'aniline anhydre sur les chlorures anhydres, c'est-à-dire en l'absence de tout corps oxygéné. Les fuchsines doivent donc également être des composés non oxygénés.

Ce sont des matières colorantes, car on peut laver les fuchsines brutes avec des liquides non oxygénés, comme le sulfure de carbone, la benzine et les dissoudre ensuite dans de l'alcool absolu chimiquement pur. En suivant cette marche nous avons obtenu des solutions alcooliques de fuchsine anhydre et non oxygénée, qui teignaient en rouge la soie, la laine et le coton.

Les tissus de soie et de laine, teints ainsi en rouge furent lavés parfaitement avec de l'eau distillée très-froide et séchés ensuite. En les brûlant par un mélange de nitre et de carbonate de soude purs, il fut très-facile de constater dans la masse saline restante, la présence d'une notable quantité de chlore.

L'expérience suivante due à M. Ch. Lauth, donne un résultat semblable. On prépare de la fuchsine par l'action de chlorure mercurique sur de l'aniline anhydre (25 p. $Cl\,Hg$ et 100 p. $C^{12}\,H^{7}\,N$) en opérant dans un courant d'hydrogène. Le produit lavé d'abord au sulfure de carbone et à la benzine, est épuisé par l'alcool et la solution filtrée évaporée à siccité au bain-marie, après y avoir ajouté un petit excès de tannin pur.

En reprenant la masse sirupeuse ainsi obtenue par de l'alcool absolu et ajoutant à la solution un peu de solution de nitrate d'argent fondu dans de l'alcool absolu, on n'observe aucun précipité.

Mais si à une autre partie de cette masse on ajoute d'abord de l'eau, cette eau devient très-acide et en traitant maintenant le tout par le nitrate d'argent, on obtient un abondant précipité renfermant beaucoup de chlorure d'argent.

Les expériences tendent à prouver que la fuchsine anhydre de M. Renard est un composé, dans la constitution du quel entre du chlore; mais sous l'influence de l'eau, et surtout d'al-

calis ou de sels alcalins oxygénés, le chlore peut se séparer de la molécule de fuchsine et y être remplacé par de l'oxygène, sans que la molécule perde son caractère de matière colorante. Il se forme en même temps de l'acide hydrochlorique ou des chlorures alcalins.

Dans le mémoire déjà cité de M. Bolley, nous trouvons de nouvelles preuves et des preuves analytiques à l'appui de cette manière de voir.

De la fuchsine fut préparée en chauffant ensemble à l'ébullition des proportions convenables de chlorure stannique et d'aniline anhydre.

La masse ainsi obtenue fut introduite, après refroidissement dans une grande quantité d'eau distillée, qu'on porta ensuite à l'ébullition. La solution filtrée, additionnée de sel marin ou de salpètre en cristaux, laissa déposer par le refroidissement la majeure partie de la matière colorante. Celle-ci fut recueillie sur un filtre, lavée à l'eau distillée froide, et dissoute dans de l'alcool absolu.

Par l'évaporation lente de cette solution, la fuchsine fut obtenue en paillettes légères et brillantes, bronzées, verdâtres ou d'un vert de cantharides. Ces paillettes, après avoir été parfaitement desséchées à 100° furent soumises à l'analyse.

La fuchsine précipitée au moyen de sel marin, fournit à M. Schultz les nombres suivants, comme moyenne de deux analyses très-concordantes :

Carbone	65, 98
Hydrogène	5, 07
Azote	12, 81
Chlore	16, 32
	100, 18

Cette fuchsine était donc un composé chloré, non oxigéné.

Sa composition correspond à la formulle. C^{24} H^{15} Cl N qui exige :

Carbone	65, 4
Hydrogène	5, 8
Chlore	16, 1
Azote	12, 7
	100 0

La fuchsine précipitée par le salpètre fournit les nombres :

Carbone	64, 23
Hydrogène	5, 46
Chlore	7, 12
Azote	12, 49
Oxygène	10, 70
	100, 00

Dans cette fuchsine on rencontre à la fois du chlore et de l'oxygène.

M. Bolley s'est assuré qu'on pouvait enlever à la fuchsine la majeure partie si non la totalité du chlore, en opérant de la manière suivante :

0 gr. 235 de fuchsine non oxygénée furent dissous dans de l'eau légèrement acidulée d'acide sulfurique et la solution chauffée au bain-marie pendant plusieurs heures. Après refroidissement la majeure partie de la matière colorante fut précipitée par l'addition de salpètre pur et exempt de chlorure.

Les eaux mères n'étaient plus colorées qu'en jaune rougeâtre; le précipité recueilli et lavé avec un peu d'eau, fut sêché; il pesait 0, gr. 237 mais renfermait encore une petite quantité de salpètre. Pour le séparer du filtre, il fut dissous dans de l'alcool concentré et chaud, la solution alcoolique évaporée fortement et le résidu redissous dans beaucoup d'eau distillée chaude.

La solution fortement colorée en rouge fut additionnée d'un peu d'acide nitrique pur, de

même que la solution jaune rougeâtre des eaux mères, et l'on ajouta du nitrate d'argent aux deux liqueurs.

Il se forme maintenant un précipité peu abondant de chlorure d'argent, ne pesant que 0, gr. 021 dans la solution rouge renfermant presque toute la matière colorante, tandis que dans la solution des eaux mères, ne contenant que quelques centièmes de matière colorante, le précipité de chlorure d'argent était beaucoup plus abondant et pesait 0, gr. 124.

M. Bolley en conclut que tout le chlore peut-être enlevé dans certaines circonstances à la fuchsine et que probablement, lorsque cela a eu lieu, la formule de M. Béchamp, $C^{12} H^{6} NO$ ou $C^{12} H^{5} NO$ est alors exacte.

Cette réaction est tout à fait semblable à celle qui a lieu pour le bleu d'aniline de Fritsche. Ce bleu contient du chlore, qui en est séparé par les alcalis caustiques sans que la matière colorante soit détruite.

De ce qui précède, nous croyons être autorisé à tirer la conclusion que la fuchsine brute de M. Renard est un corps chloré non oxigéné, lequel sous l'influence de l'eau, des alcalis hydratés ou de sels alcalins, peut perdre son chlore et l'échanger contre de l'oxygène et donner ainsi naissance à un composé oxygéné ayant la formule $C^{12} H^{6} NO$,

M. Béchamp à l'occasion d'expériences sur l'action de la chaleur sur le nitrate d'aniline (*Compte-Rendu* LII, n° 13, 1861, p. 653) a cru devoir maintenir sa formule de formation de la fuchsine brute :

$$3\,(C^{12} H^{7} N) + 2\,Cl^{2} Sn + HO = 2\,(Cl\,Sn, Cl\,H, C^{12} H^{7} N) + C^{12} H^{6} ON$$

En ajoutant :

« Le composé $Cl\,Sn$, ClH, $C^{12} H^{7} N$ (chlorostannite de chlorhydrate d'aniline) étant une « combinaison isolée qui possède des caractères très-tranchés (soluble, fusible et volatile), « qui ne se forme pas avec l'aniline anhydre, fait rejeter toute hypothèse qui admet du chlore « dans la fuchsine. L'aniline anhydre n'étant pas encore connue, j'aurai l'honneur d'en pré « ciser les caractères dans une prochaine note. »

Quoique nous ne puissions comprendre, pourquoi le composé $Cl\,Sn$, $Cl\,H$, $C^{12} H^{7} N$ ne pourrait pas se former avec l'aniline anhydre, et pourquoi son existence doit faire rejeter toute hypothèse qui admet du chlore dans la fuchsine, nous n'y insisterons pas, la réponse ressortant naturellement des faits déjà examinés et des analyses relatées plus haut.

Mais nous ne pouvons laisser passer, sans une vive protestation, l'assertion que l'aniline anhydre n'est pas encore connue.

En émettant une assertion aussi hazardée, M. Béchamp n'a sans doute pas réfléchi aux graves conséquences qui en découlent.

Si l'aniline anhydre n'était pas encore connue, il s'en suivrait que MM. Fritzche, Zinin, Hoffman, Muspratt, Laurent, etc., qui ont publié des analyses d'aniline, n'auraient pu trouver les nombres qu'ils ont fait connaître et d'après lesquels ils ont établi pour l'aniline la formule $C^{12} H^{7} N$.

Ils auraient donc publié des analyses fausses ou fictives.

Nous ne pensons pas qu'il puisse être permis à M. Béchamp d'insinuer que des chimistes aussi éminents aient pu donner des nombres analytiques différens de ceux qu'ils ont trouvés ; nous nous empressons d'ajouter que telle n'a certainement non plus été l'intention de M. Béchamp ; mais alors son assertion que l'aniline anhydre n'est pas encore connue devra être retirée ; car il est bien évident que si les nombres publiés par les chimistes sont réellement ceux qu'ils ont obtenus, ils ont analysé de l'aniline anhydre ; ils l'avaient donc préparée et la connaissaient parfaitement.

2° *Rouges d'aniline oxygénés.*

Les rouges d'anilines de cette catégorie, bien mieux examinés que les fuchsines non oxygénées, peuvent être sous-divisés d'une manière assez naturelle en deux espèces, dont l'une

comprend les rouges d'aniline simplement oxydés, comme par exemple la fuchsine de M. Béchamp, le rouge de MM. Girard et de Laire par l'acide arsénique.

Et dont l'autre contient les rouges d'aniline nitrés, comme par exemple l'azaléine de M. Gerber-Keller, le rouge d'aniline de Lauth et Depoully.

Rouges d'aniline simplement oxydés, fuchsines oxygénées.

Nous y rencontrons :

(*a*) *La fuchsine de M. Béchamp*, résultant de l'action de l'eau, des acides ou des alcalis sur les fuchsines anhydres et non oxygénées.

D'après M. Béchamp, c'est une base ayant la composition :

Carbone	72, 73
Hydrogène	5, 05
Azote	14, 14
Oxygène	8, 08
	100, 00

Correspondant à la formule.

$$C^{24} H^{10} N^2 O^2 = 2 (C^{12} H^5 NO) \text{ ou bien}$$
$$C^{24} H^{12} N^2 O^2 = 2 (C^{12} H^6 NO)$$

Nous avons déjà indiqué pourquoi la formule $C^{12} H^6 NO$ ou son multiple nous paraît la plus probable.

A l'état anhydre, le fuchsine oxygénée est d'un vert très-beau, à reflets éclatants ; à l'état hydraté, elle est rouge ; elle forme avec les acides incolores des sels, qui, à l'état d'hydrate ou dissous, sont colorés en rouge ou en rouge violacé.

L'acide sulfureux décolore peu à peu et d'une manière complète les solutions étendues.

L'acide chlorhydrique forme en dissolvant la base, suivant la quantité d'acide employée, soit un sel neutre dont la dissolution est rouge et dont la formule est $C^{24} H^{10} N^2 O^2, H Cl$; soit un sel acide dont la solution est jaune et dont la formule est $C^{24} H^{10} N^2 O^2, 2 H Cl$. Ce dernier sel se prépare à l'état sec en saturant la base séchée dans le vide par du gaz acide chlorhydrique ; il est jaune canelle et lorsqu'on le dissout en grande quantité dans l'eau, il donne une dissolution brun rougeâtre.

Le chlorhydrate de fuchsine oxydée, dissous dans un léger excès d'acide chlorhydrique étendu donne avec le bichlorure de platine, un précipité de chloro-platinate de fuchsine, qui est insoluble ou très-peu soluble dans l'eau. L'alcool le dissout, en se colorant en rouge violacé.

Sa formule est : $C^{24} H^{10} N^2 O^2, H Cl + Cl^2 Pt$.

D'après MM. Persoz, de Luynes et Salvétat, ce rouge d'aniline, au lieu d'être une base, jouit plutôt des propriétés d'un acide (acide fuchsique), capable de se combiner avec les bases. Avec les alcalis (potasse, soude, ammoniaque, chaux, baryte), l'acide fuchsique forme des combinaisons solubles dans l'eau, tout à fait incolores, et qui ne teignent plus : par l'intervention d'un autre acide, l'acide fuchsique est déplacé et reprend ses qualités de matière colorante et son aptitude à se combiner avec les fibres textiles.

Nous avons déjà indiqué plus haut (*Moniteur scientifique*, 1860, n° 93, p. 997), les réactions que la solution aqueuse d'acide fuchsique présente, suivant les mêmes auteurs, avec un certain nombre de réactifs.

La fuchsine oxygénée communique aux fibres textiles une coloration rouge vive et pure, qui ne présente point de nuance violacée et possède plutôt une teinte vermillon. Cependant si la fuchsine était chauffée longtemps avec un excès d'aniline, elle pourrait acquérir également une teinte violacée de plus en plus prononcée, et même si l'action était suffisamment prolongée, elle finirait par donner naissance au bleu d'aniline ou bleu de Paris.

(*b*) *Rouge d'aniline de MM. Girard et Delaire*, par l'action de l'acide arsénique sur l'aniline.

On ne connaît encore rien sur la composition de ce rouge; il ne serait pas impossible qu'il fût identique avec la fuchsine oxygénée de M. Béchamp, et qu'il fût le résultat d'une simple oxydation de l'aniline. A cette occasion, nous croyons devoir rappeler que le brevet de MM. Girard et Delaire (du 26 mai 1860) est postérieur de plusieurs mois à deux patentes anglaises. En effet, le 18 janvier 1860, M. Henry Medlock a pris une patente pour la préparation de couleurs rouges et violettes, en traitant l'aniline par l'acide arsénique sec, et quelques jours plus tard, 25 janvier 1860, une autre patente fut prise par E. Nicholson pour l'emploi de l'acide arsénique hydraté liquide.

Dans cette catégorie il faudrait ranger également les rouges obtenus par l'action des oxydes d'étain, d'antimoine, de mercure, de peroxyde de fer, etc., sur des sels d'aniline autres que le nitrate ou par l'action de sels oxydés, autres que les nitrates, sur l'aniline libre.

Rouges d'aniline nitrés. — Azaléïnes.

(*a*) Azaléïne de M. Gerber-Keller, produite par la réaction du nitrate mercurique sur l'aniline. Elle a été examinée et analysée par M. Th. Schneider, de Mulhouse. (*M. S.* n° 93, p. 1000 et page 47 de cette brochure). Les nombres trouvés lui ont fait assigner à l'azaléïne la formule $C^{38}\ H^{20}\ N^{4}\ O^{4}$ comme la plus probable et il considère d'après cela cette matière colorante comme un oxyde de cyanotriphényl-triamine. Dans son travail exécuté avec beaucoup de soin, M. Schneider a cependant également indiqué la formule $(C^{26})C^{56}\ H^{20}\ N^{4}O^{4}$, comme pouvant se concilier avec ses analyses, et il y a émis l'idée que ce corps pourrait peut-être appartenir à la classe des corps nitrés. Dans une note assez récente, adressée à l'Académie des sciences. (*Comptes-Rendus* 1861, n° 15 p. 756) M. Schneider s'est complétement rallié à cette manière d'envisager la constitution de l'azaléïne.

Dans le travail de M. Bolley, se trouvent relatées des analyses d'azaléïne, exécutées par M. Schultz, mais dont les résultats diffèrent beaucoup de ceux de M. Schneider. En effet, M. Schultz a trouvé pour de l'azaléïne préparée par lui-même au moyen de nitrate de mercure, et purifiée d'après les procédés déjà décrits, des nombres qui s'accordent avec la formule $C^{12}\ H^{5}\ N\ O$, c'est-à-dire avec la formule de la fuchsine oxygénée de M. Béchamp. M. Bolley exprime à cette occasion l'opinion que le rouge et le violet d'aniline (indisine) pourraient bien avoir la même composition et être des corps isomériques.

Les nuances que présentent les fibres textiles teintes en azaléïne se distingent de celles produites par la fuchsine, en ce qu'elles sont plus cramoisies et virent plus au violacé. On remarque d'ailleurs également des différences assez sensibles dans les procédés d'application de la fuchsine et de l'azaléïne, surtout pour l'impression des laines et cotons.

(*b*) *Rouge de MM. Lauth et Depoully*, obtenu par l'action de l'acide nitrique sur un excès d'aniline.

Nous avons fait sur cette matière colorante rouge une série d'expériences dont voici les résultats principaux :

Le rouge brut fut préparé en faisant réagir l'acide nitrique un peu étendu d'eau sur 3 ou 4 fois son poids d'aniline, dans un appareil distillatoire, et arrêtant l'opération au moment où l'on voit apparaître des vapeurs jaunes.

On s'est également servi de rouge brut d'aniline du commerce, ainsi que du rouge purifié qui en est extrait par des procédés manufacturiers.

La méthode la plus simple et la plus facile pour isoler du rouge brut la matière colorante pure, sans lui faire éprouver d'altération, est la suivante :

On ajoute au rouge brut du carbonate sodique, pour neutraliser l'excès d'acide qu'il renferme toujours après sa préparation; on mélange ensuite la masse avec au moins 40 fois son

poids de quartz sec grossièrement pulvérisé et purifié par un traitement préalable à l'acide chlorhydrique bouillant, suivi d'un lavage à l'eau pure et de la dessiccation à 100°.

Le mélange est traité par une solution aqueuse bouillante d'un sel neutre à base alcaline, tel que chlorure de sodium, sel ammoniac, etc. On filtre bouillant, et par le refroidissement la matière colorante, déjà assez pure, se dépose en quantité assez notable; quelquefois ce dépôt affecte l'aspect cristallin, et nous avons même pu y reconnaître au microscope des octaèdres parfaitement caractérisés qui paraissaient être à base rhombe. Ce dépôt, lavé avec de l'eau à la glace, est dissous ensuite à chaud dans l'alcool faible; on filtre et on évapore au bain-marie; le produit ainsi obtenu, séché à 120°, est d'un vert très-brillant, même en poudre fine; il se dissout facilement et complétement dans l'eau bouillante, l'alcool, l'esprit de bois, les acides et les alcalis dilués.

La solution aqueuse est entièrement décolorée en y teignant un excès de soie. Elle teint avec la plus grande facilité et en couleurs très-pures et très-riches la laine, la soie, et communique la même couleur au coton qu'on en imprègne. La nuance est rouge carminé, avec un léger reflet violacé; la matière colorante se combine en proportions définies avec le tannin, formant des combinaisons insolubles ou presque insolubles dans l'eau.

0gr,304 ont fourni 0gr,752 acide carbonique et 0gr,172 eau.
0gr,368 — 0gr,900 — et 0gr,210 —
0gr,607 ont donné 30c/m3 d'azote à 12° et 750m/m barométriques,
correspondant à azote 17,15 0/0.

Cette même matière ayant été dissoute dans l'alcool concentré, précipitée par l'éther, redissoute dans l'alcool, évaporée au bain-marie et séchée à 150°, a de nouveau été analysée :

0gr,288 ont fourni 0gr,709 acide carbonique et 0gr,169 eau.
0gr,252 — 0gr,619 — et 0gr,149 —
0gr,270 ont donné 40c/m3 d'azote à 13° et 743m/m barométriques,
correspondant à azote 17,34 0/0.

Enfin la même matière, mais provenant d'une autre préparation, fut lavée à plusieurs reprises par le sulfure de carbone, séchée, redissoute dans l'alcool faible, évaporée à siccité et desséchée à 120°.

0gr,210 ont fourni 0gr,514 acide carbonique et 0gr,118 eau.
0gr,199 — 0gr,486 — et 0gr,115 —
0gr,319 ont donné 48c/m3,8 d'azote à 15° et 728m/m barométriques,
correspondant à azote 17/12 0/0.

Ces chiffres conduisent à la composition suivante :

Carbone	67,47	66,69	67,13	67,00	66,66	66,58
Hydrogène	6,28	6,34	6,52	6,31	6,24	6,32
Azote	17,15	17,15	17,34	17,34	17,12	17,12
Oxygène	9,10	9,82	9,01	9,35	9,98	9,98
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

La formule $C^{36} H^{20} N^4 O^4$ y correspond le mieux; elle exige :

Carbone	66,66
Hydrogène	6,17
Azote	17,28
Oxygène	9,89
	100,00

Le rouge brut d'aniline, obtenu par l'action des nitrates métalliques à oxydes réductibles sur l'aniline, traité de la même manière, fournit une matière colorante rouge pure ayant la même composition.

M. Th. Schneider, en analysant l'azaléine pure, avait obtenu des nombres extrêmement rapprochés des nôtres, puisqu'ils l'avaient conduit à la formule $C^{38}H^{20}N^4O^4$, qui exige :

Carbone	67,86
Hydrogène	5,95
Azote	16,67
Oxygène	9,52
	100,00

Ces légères différences entre nos résultats peuvent provenir, ou bien de ce que M. Schneider n'était pas parvenu à éliminer complétement la matière violacée (qui accompagne le rouge), et qui n'est pas tout à fait insoluble dans l'alcool faible, ou plutôt de ce qu'il existe dans le rouge brut, préparé par l'action de l'acide nitrique et de certains nitrates sur l'aniline, une seconde matière colorante rouge plus carbonée (renfermant 70 à 71 0/0 de carbone), mais qu'il a été impossible d'isoler et de purifier suffisamment pour en faire l'analyse exacte.

L'existence de cette seconde matière colorante rouge (dont la proportion n'est cependant pas très-forte, comparativement à $C^{36}H^{20}N^4O^4$) peut être constatée de la manière suivante :

On épuise le rouge brut par de l'eau chaude jusqu'à ce que les solutions ne soient plus guère chargées de matière colorante ; en ajoutant alors à l'eau chaude une petite quantité d'acide chlorhydrique, on obtient des solutions qui sont de nouveau plus riches en matière colorante ; mais cette dernière présente maintenant une nuance violacée beaucoup plus prononcée.

Le composé $C^{36}H^{20}N^4O^4$ ne paraît point former avec l'acide chlorhydrique des combinaisons bien stables et bien définies, puisque la matière perd l'acide chlorhydrique à mesure que la température devient plus élevée.

En ajoutant à un poids donné de rouge pur un excès d'acide et séchant à différentes températures, on a obtenu dans 2 séries d'expériences les résultats suivants :

	A 100°	A 140°	A 155°
1° Rouge sec	79,84	86,37	87,97
HCl	20,16	13,63	12,03
	100,00	100,00	100,00
	A 100°	A 140°	A 160°
2° Rouge sec	81,35	86,26	89,55
HCl	18,65	13,74	10,45
	100,00	100,00	100,00

L'hydrochlorate du composé $C^{36}H^{20}N^4O^4$ exige :

Base sèche	89,89
HCl	10,11
	100,00

Le bichlorhydrate renfermerait :

Base sèche	81,64
HCl	18,36
	100,00

La préparation du chloroplatinate a donné lieu aux observations suivantes :

Le rouge pur fut dissous dans un léger excès d'acide hydrochlorique, et la solution moyennement concentrée fut additionnée de solution de chlorure platinique renfermant, sur 100 cm: cubes 10 grammes de platine.

Le sel double fut formé dans les circonstances suivantes :

(*a*) En versant un excès de chlorure de platine dans l'hydrochlorate de rouge d'aniline.

(*b*) En versant le chlorure de platine dans un excès d'hydrochlorate de rouge d'aniline.

Dans les deux cas on obtient un précipité brun foncé, un peu jaunâtre, pulvérulent, sans apparence cristalline. Ces précipités furent recueillis séparément, lavés avec de l'eau très-froide et séchés à 100°.

Ils se dissolvaient en grande partie dans l'alcool et dans l'acide acétique avec une nuance rouge violacé.

Les eaux-mères des deux précipités furent réunies, et on sépara par filtration le nouveau précipité, qu'on ajouta à (*a*), ayant constaté qu'il y avait encore dans la liqueur un léger excès de platine.

Les eaux-mères évaporées à 50 — 60° donnèrent naissance à des paillettes cristallines d'un éclat métallique foncé noirâtre, presque insolubles dans l'eau et qui, partiellement solubles dans l'alcool et l'acide acétique, donnèrent des solutions d'un rouge très-violacé.

En évaporant davantage, il se forme un nouveau dépôt platinifère; mais peu à peu la liqueur devient jaune, et toute la matière colorante rouge ou violette se trouve détruite.

Il semble résulter de cette expérience que le chlorure platinique exerce une action décolorante et oxydante sur le rouge d'aniline, qu'il transforme d'abord en violet et qu'il détruit finalement.

La calcination des chloroplatinates (*a*), (*b*), (*c*) donna pour résidu :

	(*a*)	(*b*)	(*c*)
Platine	19,33 %	20,00 %	28,41 %
Equivalents	511,06	494,07	348,02

La formule $C^{36} H^{20} N^4 O^4$, HCl + ClPt donne pour l'équivalent du chloroplatinate 530,3.

La formule de M. Béchamp $C^{24} H^{10} N^2 O^2$, HCl + Cl^2 Pt, exigerait 404,4.

La formule brute $C^{36} H^{20} N^4 O^4$ peut être décomposée en la formule rationnelle $C^{36} H^{20} (NO^4) N^3$, ou bien

$$\left.\begin{array}{r}[C^{12} H^5]^3 \\ H^3 \\ H_2 (NO^4)\end{array}\right\} N^3$$

La matière colorante rouge pure appartiendrait donc à la classe des *triamines* et serait la *trianiline mononitrée.*

L'expérience suivante vient à l'appui de cette manière de voir :

On prépare de l'acide nitrique le plus fumant possible, en distillant du nitre fondu avec le double de son poids d'acide sulfurique bouilli. L'acide fumant étant versé dans une capsule en platine placée dans un bon mélange refrigérant et étant par conséquent refroidi à — 18°, on y fait tomber goutte à goutte et en remuant constamment de l'aniline anhydre.

On observe alors que chaque goutte d'aniline se dissout immédiatement dans l'acide nitrique fumant, en le colorant en rouge cramoisi très-riche et très-foncé. Lorsque la quantité d'aniline commence à dépasser le tiers du poids de l'acide nitrique, le mélange commence à s'épaissir; bientôt il devient demi-solide ; on enlève alors la capsule du bain réfrigérant ; on continue d'ajouter l'aniline graduellement jusqu'à ce que l'acide nitrique soit sursaturé on élève peu à peu la température jusqu'à 140 à 150°, et l'on obtient ainsi, en rentrant dans le procédé ordinaire, un rouge d'aniline brut, riche en matière colorante rouge.

Cette dernière s'était donc formée dans les conditions les plus favorables à la production d'un corps nitré.

Du reste, les déflagrations et combustions spontanées observées dans la préparation du rouge d'aniline par l'acide nitrique, lorsqu'on chauffe un peu brusquement, et la destruction de la couleur rouge par l'action des corps réducteurs, parlent également en faveur de la formule rationnelle citée.

L'existence de la trianiline mononitrée est une présomption en faveur de l'existence de trianilines chlorées, bromées, iodées,

$$C^{36} H^{20} ClN^3,\ C^{36} H^{20} BrN^3,\ C^{36} H^{20} IN^3,$$

qui toutes constitueraient des matières colorantes rouges.

L'hydrogène pouvant également être remplacé par le méthyle, l'éthyle, l'amyle, le phényle, etc., on peut prévoir l'existence d'une série très-nombreuse de composés appartenant au même type et qui tous peuvent constituer des matières colorantes, soit *rouges*, soit *violettes*, soit *bleues*.

Il se pourrait même que la trianiline $C^{36} H^{21} N^3 = 3 (C^{12} H^7 N)$ confirmant ainsi l'hypothèse de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat) fût aussi un composé coloré ; mais des essais faits dans cette direction ne nous ont donné jusqu'ici aucun résultat favorable.

M. Jacquemin, dans un travail sur la matière colorante du rouge de MM. Lauth et Depouilly, est arrivé exactement aux mêmes résultats; lui aussi a trouvé pour la matière pure une composition représentée par la formule $C^{36} H^{20} N^4 O^4$, et il l'appelle nitro-triphénylamine.

Il explique la formation de ce produit de la manière suivante :

Au moment de la réaction brusque entre les éléments mis en présence, on a

$$\underbrace{C^{36} H^{21} N^3,\ 3 (NHO^6)}_{\text{3 éq. de nitrate d'aniline.}} + \text{milieu aniline.}$$

A l'instant de la rupture de l'équilibre, la dissociation des éléments du sel a lieu, la complication moléculaire et le double échange se produisent :

$$C^{36} H^{21} N^3 + NHO^4 \Big\} O^2 + 2\ NHO^6 = C^{36} H^{20} N^4 O^4 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + 2\ NHO^6.$$

L'eau mise en liberté à une température assez élevée influe sur le tumulte de la réaction Quant aux 2 équivalents d'acide nitrique, libres à un moment donné, ils se combinent au milieu aniline pour reformer du nitrate d'aniline.

Cet excès d'aniline a donc pour but d'atténuer la violence de la réaction, de saisir et de neutraliser l'acide devenu libre au moment de la condensation de 3 molécules d'aniline, et par suite d'empêcher son action secondaire sur le produit engendré, action qui entraînerait inévitablement sa destruction.

M. Béchamp, en examinant l'action de la chaleur sur le nitrate d'aniline pur (Compte-rendu 411, N° 13, 1861, p. 660), a constaté que ce sel chauffé pendant plusieurs heures à 150°-180°, se sublime sans fondre et sans dégager d'eau. Mais la température étant élevée au-delà de 190°, il s'établit tout-à-coup une réaction vive, accompagnée d'un abondant dégagement de vapeurs, et dans les produits volatils condensés, on peut constater la présence de la nitraniline. La réaction peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\underbrace{NO^5 C^{12} H^7 N, HO}_{\text{Nitrate d'aniline.}} = 2\ HO + \underbrace{C^{12} H^6 (NO^4) N}_{\text{Nitraniline.}}$$

Avec le nitrate d'aniline neutre, sans excès d'aniline, il ne se forme pas de rouge d'aniline. Si, au contraire, l'on chauffe ce sel en présence d'un excès d'aniline, il se forme encore de la nitraniline, mais en même temps une quantité plus ou moins considérable de rouge d'aniline prend naissance. Nous croyons que ces observations viennent à l'appui de l'opinion émise par nous, que le rouge de MM. Lauth et Depoully est un corps nitré. En effet, si à la nitraniline (qui est incontestablement un corps nitré et que M. Béchamp considère lui-même et avec raison comme tel) on ajoute deux équivalents d'aniline, on obtient :

$$\underbrace{C^{12} H^6 (NO^4) N}_{\text{Nitraniline.}} + \underbrace{2\ C^{12} H^7 N}_{\text{Aniline.}} = \underbrace{C^{36} H^{20} N^4 O^4}_{\text{Trianiline mononitrée.}}$$

$$\text{Or, } C^{36} H^{20} N^4 O^4 = C^{36} H^{20} (NO^4) N^3 = \left\{\begin{matrix} (C^{12} H^5) 3 \\ H^3 \\ H^2 (NO^4) \end{matrix}\right\} N^3$$

C'est précisément la formule que nous avons assignée nous-même au rouge d'aniline, engendré par l'action de l'acide nitrique sur un excès d'aniline.

D'après cette manière de voir on peut expliquer facilement les faits observés par M. Béchamp. Si l'on chauffe du nitrate d'aniline neutre, c'est-à-dire la combinaison de 1 éq. d'acide nitrique avec 1 éq. d'aniline, il ne peut se former que de la nitraniline, puisqu'au moment où celle-ci prend naissance, elle ne trouve pas les 2 éq. d'aniline libre qui lui sont nécessaires pour constituer avec eux le rouge d'aniline trianilique.

Si, au contraire, le nitrate d'aniline est chauffé en présence d'un excès d'aniline, la nitraniline, au moment où elle prend naissance, se trouve en présence de 2 éq. d'aniline libres à une haute température et dans des circonstances qui paraissent en favoriser la condensation en une molécule plus compliquée. Elle se combine à ces 2 éq. d'aniline pour former avec eux une combinaison triatomique qui possède les propriétés d'une matière colorante et constitue le rouge d'aniline de Lauth et Depoully.

Nouveau bleu de Mulhouse.

Avant de passer à l'examen des procédés industriels pour l'application des violets et rouges d'aniline à la teinture et à l'impression de la soie, de la laine et du coton, nous relaterons encore une réaction toute nouvelle et des plus intéressantes, dont la découverte est due à MM. Gros-Renaud et Schaeffer, chimistes de Mulhouse. Elle consiste dans la transformation du rouge d'aniline (azaléïne) en un nouveau violet et un nouveau bleu d'aniline, auxquels on se propose de donner les noms (assez peu scientifiques) de violets et bleus de Mulhouse. Cette transformation est opérée par l'intervention d'une solution alcaline de gomme laque blanche et a été trouvée de la manière suivante :

MM. Gros-Renaud et Schaeffer, ayant été chargés par la Société industrielle de Mulhouse, de faire un rapport sur un mémoire traitant de l'emploi pour la toile peinte d'une solution aqueuse de gomme laque incolore dans des cristaux de carbonate de soude ou de borax, eurent l'idée d'essayer ces mêmes solutions pour la fixation de l'azaléïne.

Ils remarquèrent qu'en faisant bouillir l'azaléïne avec cette solution alcaline de gomme laque, la couleur rouge, suivant les circonstances de préparation se transformait soit en une couleur violette, soit en une couleur bleue. Les auteurs de cette curieuse transformation sont encore occupés de recherches sur les conditions les plus favorables, pour obtenir les nuances les plus vives et les plus belles et pour en faire l'application la plus avantageuse à l'impression des tissus. Mais d'après une communication particulière, due à l'obligeance de M. Gros-Renaud, nous pouvons indiquer les proportions, qui permettront à chacun de vérifier cette transformation très-importante au point de vue industriel.

Pour faire le bleu on prend :

1	litre d'eau.	
50	grammes	gomme laque blanche en poudre.
18	»	cristaux de carbonate de soude.

On dissout le tout au bouillon, puis on ajoute 50 grammes d'une solution d'azaléïne, (faite avec 125 grammes azaléïne, 1/2 litre d'eau et 1/2 litre alcool.)

On fait bouillr pendant une heure, en remplaçant l'eau à fur et à mesure qu'elle s'évapore ; on obtient ainsi une liqueur bleue, dont la couleur rappelle celle du sulfate de cuivre ammoniacal.

Pour obtenir le violet on prend :

1	litre d'eau.	
100	grammes	gomme laque blanche en poudre.
30	»	cristaux de carbonate de soude.
100	»	de la même dissolution d'azaléïne.

On chauffe pendant trois quarts d'heures et en s'arrangeant de manière à ce que le volume final du liquide ne soit pas moindre de 375 centimètres cubes (3/8 de litre). On épaissit le liquide en ajoutant 1/4 de litre de mucilage de gomme adraganthe. Cette couleur se laisse parfaitement imprimer sur calicot et présente une belle nuance.

En chauffant de la gomme laque directement avec une solution d'azaléïne, en observant la précaution de ne point laisser se carboniser la masse fondue qu'on obtient à la fin de l'opération, il se produit également une magnifique couleur violette.

Applications des rouges et violets d'aniline.

La grande affinité que présentent les rouges et les violets d'aniline pour la soie et la laine, en rend les applications extrêmement simples et faciles.

Pour obtenir de belles nuances, il suffit de préparer des solutions pures, débarrassées des matières goudronneuses et observer du reste les précautions générales exigées dans le maniement de la soie ou de la laine.

Pour la soie, il faut éviter des liqueurs acides et une température élevée; le contraire a lieu pour la laine.

Les violets d'aniline sont généralement livrés au commerce à l'état pâteux et dans un grand état de pureté. On n'a qu'à les dissoudre dans l'eau bouillante pour obtenir des bains de teinture excellents; quelquefois, on favorise la dissolution par l'addition d'une certaine quantité d'alcool, d'esprit de bois ou d'acide acétique. Ce dernier, quelquefois associé avec un peu d'alcool, est fréquemment employé comme dissolvant, lorsqu'il s'agit de préparer des couleurs pour l'impression des laines.

La fuchsine, l'azaléïne et les autres rouges d'aniline, sont presque toujours livrés à l'état brut et souillées d'une grande quantité de matières goudronneuses. En outre la fuchsine brute présente presque toujours une très forte réaction acide, due à la présence d'une proportion notable de chlorure stannique, et il est très-utile, avant de procéder à l'extraction de la matière colorante, de saturer la fuchsine, au moins en partie, par l'addition de carbonate de soude. On évite ainsi l'action altérante qu'exerce le chlorure stannique sur la matière colorante rouge, lorsqu'on fait bouillir les solutions aqueuses.

Pour éviter que les matières goudronneuses viennent souiller les bains de teinture, il y a un moyen bien simple : On n'a qu'à mélanger les produits bruts avec plusieurs fois leur poids de sable quartzeux bien lavé et ensuite desséché ou avec de la sciure de bois sèche. En épuisant ces mélanges par l'eau bouillante, les matières goudronneuses restent presque entièrement attachées au sable et à la sciure de bois et les liqueurs filtrées n'en renferment plus du tout ou seulement des traces. Par surcroit de précautions, on peut encore filtrer à travers une couche de sable qui retient les dernières parcelles de matières goudronneuses.

Pour préparer des solutions concentrées de rouges d'aniline, on les dissout quelquefois dans de l'alcool et l'on ajoute ensuite de l'eau à la solution alcoolique. L'addition d'eau précipite le goudron et la liqueur décantée est d'une grande pureté de nuance.

Il faut cependant observer que ce procédé expose à des pertes notables de matière colorante; car si l'on examine avec soin le goudron précipité, il n'est la plupart du temps nullement difficile d'y déceler la présence d'une forte proportion de rouges d'aniline.

Pour la purification de ces matières colorantes, on peut également utiliser leur propriété d'être solubles dans les acides et dans les alcalis, tandis que les matières goudronneuses y sont presque entièrement insolubles.

En saturant exactement les solutions alcalines par un acide, ou les solutions acides par un alcoli, la majeure partie de la matière colorante se précipite, à cause de son peu de solubilité dans des solutions concentrées aqueuses de sels alcalins ou alcalino terreux.

Ce sont les solutions acétiques ou ammoniacales de rouges d'aniline qui paraissent présenter le plus d'avantages pour l'impression des tissus, d'abord parce qu'elles se laissent facile-

ment épaissir et ensuite parce que, appliquées sur les tissus et exposées au contact de l'air ou vaporisées, elles laissent dégager l'acide acétique ou l'ammoniaque, et la matière colorante rouge reste fixée sur le fibre textile.

On comprend, d'après cela, qu'il est facile de remédier aux inconvénients que peuvent présenter des solutions de rouges d'aniline, par suite de la présence d'acides énergiques libres (comme p. ex. les acides hydrochlorique, sulfurique, nitrique), ou de sels très acides, comme p. ex. le chlorure stannique. On n'a qu'à y ajouter une quantité suffisante d'acétate de soude, dont la base s'empare de l'acide énergique, tandis que la matière colorante reste combinée à l'acide acétique.

Par une raison analogue, l'addition de chlorure ou de sulfate ammoniques rend directement utilisables les solutions de rouges d'aniline dans les alcalis caustiques fixes.

Nous croyons devoir rappeler ici un procédé de teinture, indiqué par William (d'ailleurs très rarement appliqué), qui permet de teindre en violet avec les violets bruts obtenus par l'action du bichromate de potasse ou du chlorure de chaux sur l'aniline ou l'acétate d'aniline.

Vingt-cinq parties de pâte égouttée de violet brut, remplacent environ une partie de couleur purifiée.

Pour préparer le bain de teinture, on n'emploie que la quantité d'eau suffisante pour immerger et manœuvrer le tissu ou le fil qu'on veut teindre. La teinture s'effectue à la manière ordinaire, en tournant les objets constamment dans le bain jusqu'à ce qu'ils aient enlevé à ce dernier toute la couleur qu'il peut leur céder.

C'est ce dont on s'assure au moyen d'échantillons qu'on lève de temps à autre lorsque l'opération touche à sa fin et quon rince dans une solution étendue de savon. Lorsqu'on observe que ces échantillons n'absorbent plus de couleur, on relève, parce que la nuance rougit quand on prolonge l'opération.

Au sortir du bain, les tissus ou les fils d'une couleur noirâtre sont introduits immédiatement dans une solution faible de savon doux, renfermant environ 6 à 7 grammes de savon par litre d'eau. On maintient cette solution à une température d'environ 20 à 22° centigr., et on y tourne les objets jusqu'à ce qu'on les ait purgés presque complètement de toute impureté noirâtre; on les transporte alors dans une nouvelle eau de savon et on les y passse jusqu'à ce que la nuance soit pure et parfaitement brillante; seulement il ne faut pas aller au-delà, parce que le savon enlèverait une portion de la matière colorante. Si l'on présume par la couleur que prend l'eau de savon, que cet effet a lieu, on enlève immédiatement.

Du reste, une solution faible de savon n'enlève pas de quantité appréciable de matière colorante, tant que les impuretés noirâtres n'ont point été complétement éliminées.

Il nous paraît bien évident que dans la grande majorité des cas, il est plus avantageux de faire usage de matières colorantes, déjà suffisamment purifiées, qui donnent des résultats plus certains et exigent moins de manipulations.

Tandis que les violets et rouges d'aniline se combinent avec une extrême facilité avec la soie et la laine, ces matières colorantes ne présentent aucune affinité pour le coton et pour les fibres textiles végétales en général.

Les fils et tissus de coton peuvent bien être imprégnés mécaniquement de solutions aqueuses ou acétiques de violets et de rouges d'aniline, et présenter après dessiccation des nuances très-belles et très-pures; mais la couleur n'a aucune stabilité et disparaît par un simple lavage.

Pour donner de la fixité à la couleur, il faut animaliser préalablement le coton ou associer aux matières colorantes une matière azotée, pour laquelle elles aient une certaine affinité et qui soit en même temps capable d'être solidement fixée sur les tissus.

On peut procéder de deux manières différentes, qui s'appliquent aussi bien aux violets qu'aux rouges d'aniline.

1° On imprime le mordant épaissi (ou bien on le plaque, dans le cas où l'on voudrait pro-

duire des fonds unis) et on le fixe, soit par séchage, soit par vaporisage : puis on teint dans un bain de teinture violet ou rouge.

La couleur ne se fixe que sur les parties mordancées et les nuances peuvent même varier d'intensité suivant la nature et la composition du mordant.

2° On épaissit le mordant, mais en y dissolvant en même temps le rouge ou le violet d'aniline; on imprime, on fait sécher et l'on vaporise. Le tout se fixe et on n'a plus qu'à laver et sécher.

Les matières employées comme mordant sont assez nombreuses; en première ligne il faut citer l'albumine du blanc d'œuf; puis l'albumine du sang, surtout celle blanchie par l'oxygène de l'air (ou par l'ozone) sous l'influence de l'essence de térébenthine; les différentes préparations de gluten : gluten dissous dans une solution de soude caustique (procédé W. Crum); gluten dissous dans un acide faible (procédé Scheurer-Rott); gluten dissous dans du sucrate de chaux (procédé Liès-Bodard); gluten rendu soluble par l'accescence spontanée (procédé Hanon); les différentes préparations de caséine : caséine dissoute dans la soude caustique (procédé W. Crum); caséine dissoute dans l'acide acétique et d'autres acides faibles ou dans des sels alcalins, lactarine; la gélatine, le tannate de gélatine (procédés Kuhlmann et Lightfoot). A ces différents corps azotés, l'on peut encore ajouter le tannin, les huiles et préparations d'huiles, acides sulfomargarique, sulfoléïque, sulfoglycérique; certaines résines, comme par exemple la gomme laque, dissoutes dans des alcalis ou dans le borate sodique, etc, etc.

Voici quelques détails sur plusieurs de ces mordants organiques.

Le mordant huileux se prépare en faisant réagir sur 2 parties d'une huile grasse, 1/2 partie d'acide sulfurique concentré; lorsque la réaction est complète, on dissout le produit dans 8 parties d'alcool.

C'est avec cette préparation qu'on prépare un bain aqueux, dans lequel on manœuvre les pièces à une température de 40°.

On les lève et on les fait sécher sans les laver préalablement.

Elles sont enfin introduites dans un bain de rouge d'aniline.

Nous croyons devoir ajouter que ce mordant huileux n'a pas eu un grand succès dans les manufactures de Mulhouse.

L'impression et la teinture au gluten d'après le procédé de W. Crum, se pratiquent de la manière suivante.

On abandonne le gluten frais (tel qu'il provient du pétrissage de la pâte de farine sous un filet d'eau) dans un vase convenable, jusqu'à ce qu'il soit devenu mucilagineux et suffisamment fluide, par suite de la formation d'un acide. Cette modification se fait d'autant plus rapidement que la température de l'athmosphère est plus élevée; elle exige en moyenne 5 à 6 jours en été, 8 à 10 jours en hiver.

A 5 kilog. de gluten fluidifié on ajoute ensuite environ 560 grammes de solution de carbonate de soude, d'une densité de 1,15.

Le gluten redevient insoluble dans la liqueur sodique, et étant jeté et agité sur une toile, cette liqueur s'en sépare, entraînant la petite portion d'amidon que renfermait encore le gluten brut. On le lave à 2 ou 3 reprises avec chaque fois 1 litre 1/2 d'eau froide. On mélange enfin 5 kilog. de gluten purifié à 435 grammes de solution de soude caustique marquant 1,080 de densité.

Le gluten se dissout immédiatement et forme un mucilage qu'on étend d'eau pour lui donner la consistance requise pour l'impression. Pour l'impression au cylindre, il faut ordinairement ajouter 3 litres 1/2 d'eau.

Lorsque le tissu de coton ou de lin a été imprimé, on fait sécher, on vaporise et on rince à l'eau pure.

Enfin on teint dans le bain de teinture de rouge et de violet d'aniline, ou bien encore on

applique ces mêmes matières colorantes par l'impression sur le tissu préparé d'abord avec le mordant glutineux, fixé à la vapeur, et on vaporise une seconde fois.

On peut également dissoudre le gluten frais et brut dans la lessive de soude caustique, dont il faut alors une quantité moins considérable (environ le quart de son poids d'une solution de soude caustique d'une densité de 1.08).

Plus le gluten est devenu fluide et acide, plus il faut de soude caustique, et à un gluten très-fluidifié il faut ajouter 1/3 de son poids de la solution de soude caustique citée, pour en opérer la dissolution complète. D'après M. W. Crum, le gluten spontanément fluidifié et amené à un certain degré de viscosité, de manière à présenter l'aspect d'une matière gommeuse demi-fluide, se mélange à l'eau en toute proportion et peut être appliqué directement, sans l'intermédiaire ni d'alcalis ni d'acides, sur les tissus.

Il y est fixé par le vaporisage (procédé Hannon).

Pour l'emploi du caséum de lait écrémé, M. W. Crum a fourni les données suivantes. Si l'on fait usage de caséum desséché et pulvérisé (lactarine), on en dissout un kilogramme dans 2 litres 1/2 d'eau et 1 litre 1/2 de solution de soude caustique de 1.08 p. sp.

En employant du caséum récemment précipité et bien égoutté, il faut en prendre environ un poids double de celui de la lactarine.

Ces solutions de caséine sont appliquées sur les tissus de la même manière que le gluten préparé.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces différents mordants organiques, qui n'ont été mis en avant que pour dispenser de l'emploi de l'albumine de blanc d'œuf, emploi souvent très-dispendieux, quoiqu'il donne sans contredit les résultats les plus satisfaisants et que son application soit des plus faciles et des plus sûres.

Il suffit en effet de préparer une solution de violets ou de rouges d'aniline assez purs (soit dans de l'eau ordinaire, soit dans de l'eau alcoolisée, ou rendue acide par de l'acide acétique), d'épaissir cette solution avec de l'albumine, d'imprimer, de vaporiser et de laver ensuite, pour obtenir les nuances les plus brillantes et les plus pures, présentant en même temps une assez grande fixité.

Il existe une classe particulière de violets de toutes nuances, depuis la nuance presque rouge jusqu'à la nuance bleu foncé, également dérivés de l'aniline, qui sont tout à fait insolubles dans l'eau, mais très-solubles dans l'alcool et l'acide acétique. Ces violets présentent pour l'impression sur calicot des conditions très-favorables, puisqu'ils dispensent de l'usage de l'albumine et de tout autre mordant organique. En effet on n'a qu'à les dissoudre dans l'acide acétique épaissi à la gomme adraganthe, à la gomme du Sénégal ou même à l'amidon. (L'empois acétique se prépare exactement comme l'empois ordinaire; seulement, au lieu d'eau, on emploie l acide acétique ordinaire du commerce.)

On imprime et on fait sécher. La couleur se trouve parfaitement fixée même sans vaporisage, qui du reste ne nuit pas.

On termine par un dégorgeage et lavage à l'eau froide.

La préparation de ces violets (que nous avons trouvés il y a plus de six mois, en nous occupant de recherches sur les dérivés colorés de l'aniline pour la rédaction de notre *Mémoire sur les rouges d'aniline*) est très-facile et s'opère de la manière suivante :

On mélange du rouge d'aniline brut, de préférence du rouge préparé par l'action de l'acide nitrique ou de nitrates sur l'aniline, avec 10 fois son poids de sable quartzeux purifié à l'acide chlorhydrique, lavé et séché à 100°, et l'on épuise le mélange par de l'eau bouillante. Dans la solution filtrée et refroidie à environ 40° cent., on ajoute une solution aqueuse de tannin ou simplement une solution récente de noix de Galles préparée à froid et parfaitement limpide. Il se précipite une combinaison de tannin et de rouge d'aniline qui, bien préparée, est d'un rouge carmin magnifique. On la recueille sur un filtre, on la lave et on la fait sécher. Cette

combinaison, réduite en poudre fine, est broyée à froid, ou tout au plus à une très-douce température, avec de l'esprit de bois brut du commerce renfermant 5 à 10 pour 100 et même plus d'un acide énergique, comme, par exemple, les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, etc. Nous nous sommes servis, de préférence, d'esprit de bois ayant absorbé récemment la proportion indiquée de gaz chlorhydrique.

Au lieu d'esprit de bois du commerce, on peut également faire usage de mélanges d'esprit de bois avec d'autres liquides appartenant à la classe des alcools, acétones, aldéhydes et hydrures organiques, ou même de ces derniers sans esprit de bois. La couleur rouge disparaît presque instantanément pour passer au violet et finalement au bleu, si l'on fait usage d'une proportion suffisante de liqueur spiritueuse acide. Quelquefois, la couleur de la masse passe même au jaune brunâtre et verdâtre, si la proportion d'acide était trop considérable ; mais l'addition d'esprit de bois pur, d'alcool, d'aldéhyde, d'acide acétique et même d'eau, suffit pour reproduire la couleur violette ou bleue. Si l'on continue le broyage jusqu'à ce que le mélange de liquide ou demi-liquide soit redevenu solide, on obtient les violets et bleus d'aniline à l'état sec.

En employant l'esprit de bois du commerce acidulé par l'acide nitrique, on remarque qu'à une certaine époque de l'opération le violet, ainsi produit, se coagule et se réunit sous forme de masse plastique d'apparence résineuse. Si l'on veut obtenir les nouveaux violets et bleus d'aniline sous forme de pâte, on les dissout dans l'alcool, l'esprit de bois, etc., et on les précipite par de l'eau pure ou par de l'eau légèrement alcaline. On filtre, on lave et on laisse bien égoutter la pâte colorée.

Ces violets et bleus d'aniline se distinguent par leur insolubilité dans l'eau pure, et parcequ'ils donnent, au lieu d'une nuance bleue foncée, une nuance jaune ou verdâtre lorsqu'on les traite par les acides minéraux (sulfurique ou chlorhydrique) concentrés.

Pour la pureté des nuances, il est essentiel d'éviter un trop grand excès d'acide et d'opérer à froid. Si l'on chauffe, les violets deviennent facilement brunâtres et le bleu grisâtre.

A l'occasion d'une leçon sur les matières colorantes, dérivées du goudron, faite à la Société chimique de Londres, le 16 mai 1861 (*Chemie News*. 1861, n° 79, p. 346), M. Perkin a résumé, en ces termes, ses observations sur les procédés d'application de ces matières colorantes :

« *Teinture de la soie et de la laine.* — La soie et la laine peuvent être teintes très-facilement avec toutes les matières tinctoriales dérivées du goudron, à l'exception de l'acide rosolique. Ces fibres textiles possèdent une affinité si puissante pour les couleurs aniliques, qu'elles les enlèvent complétement à leurs solutions, et que ces dernières deviennent tout à fait incolores.

« La rapidité avec laquelle la soie et la laine s'emparent de ces matières colorantes est si grande, qu'elle constitue une des difficultés que rencontre le teinturier pour obtenir des teintes et nuances très-égales et très-uniformes.

« *Teinture de la soie avec violet d'aniline, violine et roséine.* — Le même procédé, très-simple, est applicable à la teinture de la soie avec l'une ou l'autre de ces couleurs. On en fait une solution alcoolique qu'on étend de 8 fois son volume d'eau chaude, acidulée préalablement avec de l'acide tartrique. Cette liqueur est versée dans le bain de teinture, qui n'est autre chose que de l'eau froide très-légèrement acidulée. On y passe la soie jusqu'à ce qu'elle présente la nuance requise. Si l'on désire une nuance plus bleue que celle présentée par la matière colorante, on ajoute un peu d'acide sulfindigotique (ou du carmin d'indigo) au bain, ou bien l'on teint d'abord la soie en bleu, au moyen du bleu de Prusse ou de tout autre bleu, et on la passe ensuite dans le bain de teinture anilique.

« *Teinture de la soie avec fuchsine, azaléïne, acide nitropicrique, bleu et violet de chinoline.* — Le procédé est encore plus simple que le précédent, puisqu'il suffit de passer la soie dans une solution aqueuse froide de ces matières colorantes.

« Avec la fuchsine et l'acide nitropicrique, on peut ajouter un peu d'acide acétique, mais l'intervention de tout acide doit être évitée lorsqu'on teint en couleurs de chinoline.

« Avec l'acide nitropicrique on peut obtenir une belle teinture vert-clair, en ajoutant au bain un peu d'acide sulfindigotique (sulfate d'indigo). La violine ne donne pas des nuances aussi belles et aussi pures que celles produites par la combinaison du violet d'aniline et du bleu d'indigo, et la roséine n'est point une couleur aussi brillante que la fuchsine et l'azaléïne.

« *Teinture de la soie en azuline* (matière colorante bleue de Guinon et Marnas, préparée avec le phénol), — Cette teinture est beaucoup plus difficile que les précédentes, puisqu'il faut passer par deux ou trois opérations successives. Cette difficulté provient surtout de l'insolubilité de l'azuline dans l'eau. Le procédé généralement employé consiste à passer la soie dans une solution d'azuline acidulée par l'acide sulfurique. Lorsque la nuance est assez nourrie, on porte le bain à l'ébullition et l'on y manœuvre la soie de nouveau. On rince alors parfaitement dans de l'eau jusqu'à ce que les dernières traces d'acide soient enlevées, et l'on passe ensuite dans un bain de savon. On rince de nouveau, et on finit par un passage en eau légèrement acidulée.

« *Teinture de la laine au violet d'aniline, violine, roséine, fuschine, azaléïne et couleurs de chinoline.* — L'opération s'effectue généralement à une température de 50 à 60° cent., et le bain de teinture ne se compose que d'une solution aqueuse étendue des matières colorantes. Il faut éviter l'emploi d'acides, ou n'en ajouter que de très-petites quantités, puisque les couleurs ne sont pas aussi belles et aussi pures lorsqu'on fait usage d'acides.

« *Teinture du coton avec les couleurs dérivées du goudron.* — Dans les premiers temps de l'application industrielle des violets d'aniline, on éprouva de grandes difficultés pour teindre le coton de manière à obtenir des couleurs pouvant résister à l'action du savon. A la vérité, le violet d'aniline est absorbé, jusqu'à un certain point, par la fibre végétale, et l'on peut obtenir de très-belles nuances en passant tout simplement la toile dans la solution aqueuse de la matière colorante; mais une pareille teinture ne résiste nullement à l'action de l'eau de savon. M. Perkin essaya l'emploi de mordants d'étain, d'alumine, etc., mais sans résultats satisfaisants.

« En 1857, M. Puller de Perth et M. Perkin trouvèrent, simultanément, un procédé au moyen duquel le violet d'aniline pouvait être fixé sur fibres végétales, de manière à résister à l'action du savon.

« Ce procédé est basé sur la formation d'une combinaison de matière colorante, de tannin et d'une base métallique sur la fibre textile. A cet effet, on plonge la toile, pendant une à deux heures, dans une décoction de sumac, de noix de Galles ou de toute autre substance riche en tanin; on la passe ensuite dans une solution faible de stannate de soude, et on l'y manœuvre pendant environ une heure; on exprime, on fait passer dans une solution acide faible et on rince dans de l'eau pure. Le coton, ainsi préparé, présente une coloration jaune pâle, et possède maintenant la faculté de se combiner assez intimement avec le violet d'aniline dans l'opération de la teinture.

« Le procédé précédent est susceptible de modifications : Par exemple, le stannate de soude peut être appliqué sur le coton avant le tannin, et l'on peut employer de l'alun au lieu et place du stannate de soude.

« Pour teindre le coton, ainsi préparé, avec du violet d'aniline, il suffit de le manœuvrer dans une solution acidulée de la matière colorante; il absorbe cette dernière d'une manière si complète que le bain de teinture devient tout à fait incolore. On a trouvé que le coton, ainsi préparé, peut être teint avec toutes les matières colorantes qui forment des composés insolubles avec le tannin, comme, par exemple, la roséine, la violine, la fuschine, l'azaléïne, etc.

« Le coton peut aussi acquérir la propriété de se teindre en une couleur assez belle et assez solide en le mordançant avec un sel de plomb basique, et le manœuvrant ensuite dans un bain de savon tenant en dissolution du violet d'aniline. On peut aussi faire usage de coton huilé, tel qu'il est employé pour la teinture en rouge d'Andrinople. Du coton simplement huilé et mordancé préalablement avec de l'alun et de la noix de Galles, se combine aussi assez facilement avec le violet d'aniline; mais le coton, ainsi préparé, présentant une coloration jaunâtre, cette dernière réagit d'une manière fâcheuse sur la pureté de la nuance du violet.

« Le coton est quelquefois foulardé en albumine, qu'on coagule par le vaporisage, et acquiert ainsi la propriété de se teindre dans un bain de violet d'aniline. La violine, la roséine, la fuchsine, l'azaléïne, les bleu et violet de chinoline, se comportent comme le violet d'aniline en présence des fibres végétales. L'acide nitropicrique et l'acide rosolique ne se prêtent pas facilement à la teinture du coton.

« *Impression sur calicot avec les couleurs dérivées du goudron.* — Le procédé généralement employé pour l'impression avec ces matières colorantes, consiste à les mélanger avec des solutions épaisses d'albumine ou de lactarine, à imprimer ce mélange et à fixer les couleurs par le vaporisage.

« M. Perkin et M. Gray, de la fabrique de toile peinte de Dalmonach, avaient d'abord employé le procédé suivant : On provoque la formation d'un sel basique de plomb ou même d'oxyde de plomb, sur les parties de la toile qui doivent être colorées, et on teint dans de l'eau de savon tenant en dissolution la matière colorante. Cette dernière ne se dépose que sur les parties mordancées de la toile, parceque la fibre végétale pure ne se teint pas dans un bain de savon. Ce procédé avait été inventé en vue du violet d'aniline, parceque, à cette époque, on ne connaissait pas d'autre couleur dérivée du goudron.

» Les couleurs ainsi produites sont assez pures; mais ce procédé présente des inconvénients qui l'ont fait abandonner. Dans ces derniers temps, la méthode décrite pour teindre le coton préparé au tannin a été également employée pour impression sur calicot. Elle consiste à imprimer du tannin sur du calicot mordancé en stannate de soude, et a teindre ensuite dans une solution aqueuse chaude et légèrement acidulée de matière colorante. De cette manière, les parties de la toile recouvertes de combinaison de tannin et d'acide stannique acquièrent seules une coloration intense, tandis que les parties non mordancées se colorent seulement d'une teinte très-faible. Les blancs sont rétablis dans leur pureté primitive d'après les procédés généralement connus.

« Cette methode d'application est susceptible de diverses variations. On peut, par exemple, imprimer une combinaison de tannin et de matière colorante sur la toile stannée ou aluminée, au lieu d'imprimer du tannin pur et fixer le tout par le vaporisage. »

A la suite de cette exposition de M. Perkin, M. le docteur Playfair, chimiste anglais bien connu, a exprimé l'espoir qu'avant peu d'années, par suite de la découverte de nouvelles matières colorantes dérivées du goudron, par suite de la simplification apportée à leur préparation, et par suite des perfectionnements introduits dans leur application industrielle, les matières colorantes artificielles viendront remplacer, sinon la plupart, du moins un grand nombre de matières colorantes naturelles, et que l'Angleterre qui, jusqu'à ce jour, était surtout une nation importatrice de ces matières colorantes naturelles, changerait de rôle et deviendrait la grande nation productrice et exportatrice de matières colorantes industrielles.

Pour compléter ce qui a rapport aux couleurs d'aniline, nous ajoutons ici trois notices intéressantes, qui nous ont été communiquées par M. Ch. Lauth et qui renferment des expériences sur les matières colorantes, dérivées de la méthylaniline, sur l'action de l'acide iodique sur l'aniline, et sur de nouveaux dérivés de l'aniline, résultant de la réaction de l'aldéhyde sur le rouge d'aniline.

Matières colorantes dérivées de la Méthylaniline, par M. Ch. Lauth.

La transformation de l'aniline en matières colorantes si belles, si variées, m'a paru devoir rendre intéressante l'étude de la méthylaniline sous ce même rapport.

J'ai préparé la méthylaniline $N \left\{ \begin{array}{l} C^{12} H^5 \\ C^2 H^5 \\ H \end{array} \right.$

au moyen de l'iodure de méthyle et de l'aniline.

L'iodhydrate de méthylaniline recristallisé, décomposé par la soude, puis distillé, a fourni une méthylaniline suffisamment pure, qui a été soumise aux divers agents généralement employés pour transformer l'aniline en matière colorante.

Le bichromate de potasse mis en présence de chlorydrate de méthylaniline dans les conditions où l'on se place pour la fabrication du violet d'aniline, a donné naissance à un précipité d'un bleu foncé, qui après avoir été bien lavé, dissous dans l'eau bouillante, précipité par le sel marin, a été dissous dans l'alcool faible.

La solution d'un bleu violeté très-riche teint parfaitement la soie, la laine et le coton albuminé. Les nuances ainsi obtenues sont très-belles, mais n'ont aucune solidité. Le contact de l'air, les acides même assez étendus, font virer ces couleurs au gris, et peu à peu au jaune sale. Les alcalis ne modifient pas la couleur.

Le chlorure de chaux agit sur le chlorhydrate de méthylaniline d'une toute autre manière. Le mélange des liqueurs est d'un beau bleu, mais cette couleur, comme aussi le précipité qui se forme au sein de la solution, devient verte au contact des acides. On peut très-bien teindre en vert avec ce colorant, mais la couleur passe au bleu par un simple lavage à l'eau. C'est probablement un acide vert, dont les sels sont bleus. Ce corps se rapproche donc des bleus et verts d'aniline de MM. Kopp et Calvert. Cependant la nuance des bleus de méthylaniline est beaucoup plus pure et plus vive que celle des composés d'aniline.

Le bichlorure de mercure anhydre chauffé à 90° avec de la méthylaniline anhydre n'a pas donné naissance à des matières colorantes comme l'aniline dans les mêmes conditions. Cependant, il y a eu réaction : le mercure a été réduit, et il s'est formé une résine jaunâtre, d'où l'eau n'a extrait aucune couleur.

Le nitrate de mercure agit très-énergiquement sur la méthylaniline. Le produit de l'opération traité par l'eau bouillante a cédé à ce véhicule une matière verte, analogue a celles que j'ai déjà mentionnées : le résidu, résinoïde, se dissout dans l'alcool avec une couleur bleue violetée assez belle ; le contact des acides la fait passer au jaune ; les alcalis ramènent la nuance primitive.

L'acide nitrique, mis en présence de la méthylaniline dans les conditions où il forme du rouge avec l'aniline agit très-énergiquement : il y a un dégagement de gaz très-abondant. La masse noirâtre épuisée par l'eau bouillante lui cède une matière verte qui devient par les alcalis d'abord bleue, ensuite jaune.

Enfin l'acide arsénique chauffé avec la méthylaniline donne naissance à un violet d'une très-grande richesse. Ce corps est complétement soluble dans l'eau, d'où il est précipité par les dissolutions salines. Il se dissout parfaitement dans l'alcool, l'acide acétique, etc., en donnant des solutions d'un violet-bleu d'une pureté qui ne laisse rien à désirer.

Les acides forts font passer cette couleur au jaune : les alcalis ramènent la couleur primitive.

Malheureusement, cette couleur si belle n'a aucune solidité à l'air.

Toutes les couleurs que j'ai obtenues avec la méthylaniline ne résistent pas à l'action de la lumière ; la molécule méthyle semble donc devoir être rejetée dans la formation des matières colorantes artificielles.

Il est assez remarquable que la méthylaniline, dans aucun des cas dont j'ai parlé, ne donne

naissance à une matière colorante rouge, tandis que dans les mêmes conditions ($Cl\,Hg$, $NO^5\,HgO$, NO^5HO, $As\,O^5$), l'aniline en donne si facilement.

Il est curieux également de voir que les trois agents-types dont on se sert pour faire le rouge d'aniline, donnent avec la méthylaniline trois réactions tout à fait différentes. En observant que la méthylaniline diffère très-peu sous presque tous les rapports de l'aniline, on trouve dans ces faits un argument puissant en faveur de l'opinion de ceux qui soutiennent que les rouges d'aniline sont différents les uns des autres quand les corps qui ont servi à les engendrer appartiennent à des types différents.

Nota. — Les expériences de M. Lauth viennent confirmer, en les complétant, quelques-uns des résultats que j'avais obtenus. (*Compte-rendu* LII, n° 8 févr., p. 363.) J'avais trouvé que dans le rouge d'aniline, une partie de l'hydrogène pouvait être remplacée par le méthyle, l'éthyle et l'amyle. J'avais également fait ressortir ce fait intéressant, que dans ces produits de substitution (dont j'avais adressé quelques échantillons à M. Dumas), la nuance rouge disparaissait pour se convertir en violet de plus en plus bleu, à mesure que l'hydrogène était remplacé par les hydrocarbures. E. K.

Action de l'acide iodique sur l'aniline, par M. Ch. Lauth.

L'acide iodique agit très-énergiquement sur l'aniline, et selon son degré de concentration donne lieu à des produits très-différents.

Quand on verse de l'aniline goutte à goutte sur de l'acide iodique sirupeux, il se développe une magnifique couleur bleue d'une grande richesse : la masse s'échauffe peu à peu, et, à un moment donné, il y a une réaction extrêmement énergique, dégagement de vapeurs d'iode et d'aniline : il ne reste pour résidu qu'un charbon poreux, tout à fait analogue à celui qu'on obtient en chauffant trop longtemps du nitrate d'aniline.

Si, au lieu de prendre de l'acide iodique aussi concentré, on fait usage d'acide étendu de 4 à 5 fois son volume d'eau, et que l'on y verse de l'aniline, le mélange devient presque instantanément d'un violet très-foncé et très-pur.

Si l'on chauffe ce mélange, la nuance violette devient peu à peu plus rougeâtre, et finit par devenir d'un rouge pur.

Enfin, vient-on à ajouter de l'aniline à une solution très-étendue d'acide iodique, on n'observe rien immédiatement; mais, au bout de quelques heures, et à froid, le liquide est devenu d'un très-beau rouge, et les parois du vase dans lequel on opère se sont chargés d'un produit résinoïde d'un vert foncé — Ce rouge d'aniline présente comme réaction caractéristique de ne pas changer de nuance par les acides, et de passer au jaune par les alcalis.

L'action de l'iodate de potasse sur le chlorhydrate d'aniline est tout aussi intéressante.

Quand on verse une solution d'iodate de potasse dans une solution de chlorhydrate d'aniline, on observe, après quelques minutes, que la liqueur incolore devient violette; l'intensité de la couleur augmente, et bientôt le mélange paraît noir. Si, à ce moment on chauffe, la couleur violette disparaît et fait place à une nuance d'un rouge très pur.

On peut atténuer toutes ces actions oxidantes et les régulariser de manière à obtenir à volonté telle ou telle nuance.

L'acide iodique exerce donc sur l'aniline une action très remarquable; il réunit à lui seul toutes les propriétés des agents d'oxidation qu'on a employés jusqu'ici ; il permet de faire du bleu, du violet, du rouge, du vert.

Ce fait me semble en opposition absolue avec l'opinion des chimistes, qui ne veulent point reconnaître dans les rouges d'aniline des dérivés oxidés de l'aniline, et qui prétendent que les rouges d'aniline ont la même composition que l'aniline et ne se forment qu'en vertu d'un changement moléculaire de cette substance.

Puisqu'à volonté, avec le même agent d'oxidation, on peut transformer l'aniline en bleu,

en vert, en violet et en rouge ; il me paraît bien plus rationnel de voir dans toutes ces transformations l'effet d'une oxidation plus ou moins avancée, que d'admettre que toutes ces substances soient identiques de composition et ne prennent naissance que par un nombre plus ou moins grand de vibrations moléculaires.

D'autre part, cette réaction montre clairement que contrairement à ce qui a été avancé dans le rapport d'expertise de MM. Persoz, de Luynes et Salvetat, il peut très-bien se former un rouge d'aniline autrement qu'à 200° (le point capital de l'invention Renard-Verguin!) et en outre que ce rouge se forme très-facilement dans les mêmes conditions que le violet. Prenez au lieu de bichromate de potasse, de l'iodate de potasse, vous ferez du rouge et non plus du violet.

Comment comprendre aujourd'hui les droits de MM. Renard? Ces réactions, essentiellement différentes des leurs, leur appartiendront-elles?

Me sera-t-il permis de faire du bleu, du vert, du violet, et interdit de faire du rouge, alors, que pour obtenir ce dernier produit, je n'aurai qu'à chauffer un peu plus mon mélange, ou à attendre un peu plus longtemps?

Voici un nouveau mode de préparation de rouge d'aniline.

Quand on chauffe un mélange d'aniline, de nitrobenzine et de protochlorure d'étain, il s'opère une réaction assez violente; la masse s'épaissit, devient d'un brun très-foncé; si, à ce moment, on arrête l'action et qu'on traite le produit par de l'eau bouillante, on obtient une solution d'un rouge pourpre magnifique, qui présente toutes les réactions de la fuchsine.

Cependant, le protochlorure d'étain n'agit pas sur l'aniline. Il ne transforme pas non plus la nitrobenzine en fuchsine.

Il n'agit ainsi que sur le mélange de nitrobenzine et d'aniline (à ranger parmi les exemples d'action catalytique de MM. Persoz, de Luynes et Salvetat).

Ce procédé de fabrication de rouge d'aniline, appartient-il à MM. Renard?

Avec l'aniline et le sel d'étain, rien.

Avec la nitrobenzine et le sel d'étain, rien.

Avec le mélange des deux, magnifique couleur rouge.

Ce n'est plus avec l'aniline que nous faisons du rouge, et nous croyons même impossible d'en faire dans ces conditions. Nous ne rentrons donc en aucune façon dans le procédé Verguin.

Sur de nouveaux dérivés colorés de l'aniline, résultant de la réaction de l'aldéhyde sur le rouge d'aniline, par M. Ch. Lauth.

La comparaison de la formule du rouge d'aniline $C^{36}H^{20}N^{4}O^{4}$ avec celle du violet d'aniline $C^{36}H^{17}N^{3}O^{2}$ m'a fait penser que l'on pourrait obtenir ce dernier en traitant le rouge d'aniline par des agents réducteurs.

A cet effet, j'ai essayé sur la trianiline mononitrée une série de réactions qui ne m'ont point donné de résultat favorable : tous les réducteurs que nous employons d'habitude ont pour effet de détruire cette matière colorante, mais aucun d'eux n'a donné lieu à la formation de violet d'aniline.

Cependant, en traitant la trianiline mononitrée en solution dans l'alcool du commerce, ou dans l'esprit de bois, ou même dans l'acide acétique commercial par du protochlorure d'étain, j'ai observé que la couleur rouge disparaissait peu à peu et faisait place à une nuance de plus en plus violette et qui finit par devenir complétement bleue.

Le sel d'étain n'est pas le seul agent qui agisse de cette manière. On arrive au même résultat, en faisant réagir sur une solution de trianiline mononitrée dans l'alcool du commerce, une foule de substances, la plupart des acides minéraux et organiques, et les sels acides ou se dédoublant sous l'influence de l'eau en sous sels et en acide.

Il était dès lors évident que la propriété de transformer le rouge en bleu n'appartenait qu'à l'alcool, et aux substances qui l'accompagnent toujours.

Cette substance est l'aldéhyde. $C^4 H^4 O^2$.

Je m'en suis assuré par l'expérience suivante. J'ai fait une solution de trianiline mononitrée dans l'acide sulfurique, j'y ai ajouté une petite quantité d'aldéhyde pure; après une heure de contact j'ai neutralisé ma liqueur par de la soude pure, et j'ai, dans ces conditions, obtenu non plus du rouge, mais un violet extrêmement bleu. En prolongeant le contact de ces substances, la nuance rouge a disparu complétement pour faire place à un bleu d'une grande pureté.

Les eaux mères renferment de notables quantités d'ammoniaque.

Cette propriété réductrice de l'aldéhyde est partagée par la plupart des hydrures. Outre l'hydrure d'acétyle, nous citerons l'hydrure de valéryle, l'hydrure de benzoïle, etc, et la plupart des essences naturelles, l'essence de rhue, d'anis, etc.

Cette transformation s'opère à froid, plus ou moins rapidement, selon les agents que l'on emploie, et la quantité d'acide et d'hydrure que l'on fait agir sur la trianiline mononitrée.

Le bleu d'aniline, que j'ai obtenu ainsi, a les propriétés suivantes :

Il est complétement soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, la glycérine qu'il colore en bleu légèrement violacé : il se dépose de ces solutions sous forme de paillettes bronzées d'un grand éclat.

Il se dissout en jaune dans les acides sulfurique, chlorhydrique, concentrés, l'acide nitrique étendu, et en général dans tous les acides ; il est précipité de ces solutions par les alcalis.

Il se dissout en jaune dans les alcalis caustiques et carbonatés, sans être altéré par eux. Ces solutions sont précipitées par les acides.

Il est totalement insoluble dans les solutions aqueuses chargées de sel, et est précipité de ces solutions aqueuses et même alcooliques par l'addition d'une très-petite quantité de bichromate de potasse, ou d'une très-petite quantité de tannin avec lequel il entre en combinaison.

Ce bleu d'aniline est détruit par une température de 200°.

Il est éminemment propre à la teinture et à l'impression, et donne sur soie, laine et coton des nuances d'une grande richesse qui peuvent aller, comme je l'ai dit plus haut, du mauve au bleu.

Mes premiers essais datent du mois de décembre 1860, et sont, par conséquent bien antérieurs à ce qui a été publié depuis sur le même sujet.

Dans ce qui précède et dans les articles antérieurs, nous avons cherché à présenter d'une manière aussi exacte et aussi complète que possible, l'état actuel de nos connaissances sur les matières colorantes dérivées de l'aniline.

Le cadre encore restreint, lorsque nous avons commencé ce long travail, s'est considérablement élargi à mesure que nous avançions, par suite des nombreuses recherches et découvertes qui se sont succédé rapidement dans un espace de temps relativement assez court.

Nous pensons avoir conservé à cette publication son caractère véritable, le caractère scientifique, tout en discutant librement, franchement et avec une complète indépendance les opinions et les travaux dont nous avions à rendre compte. Si nous n'avons pu éviter d'y toucher à de graves questions encore actuellement pendantes, la cause en réside dans les relations si intimes qui existent le plus souvent entre les questions d'applications industrielles et les questions d'intérêts industriels.

Nous espérons que dans nos appréciations, que nous avons toujours eu soin d'expliquer et de motiver, l'on puisse reconnaître une entière bonne foi et l'expression d'une conviction sincère.

Dans un autre chapitre nous commencerons l'étude des matières colorantes dérivées de la naphtaline.